

Série A, N° 2.006
N° d'ordre 2.873

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul BRASSEUR

Licencié ès Sciences Physiques, Ingénieur I.C.P.
Assistant à la Faculté des Sciences de Paris

1^{re} THÈSE. — Études sur les Phosphates ferriques
anhydres.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1942, devant la Commission d'examen

MM.	HACKSPILL	<i>Président.</i>
	LAFFITTE	} <i>Examineurs.</i>
	AUDUBERT	

PARIS
ÉDITIONS ANDRÉ LESOT
10, RUE DE L'ÉPERON, 10

—
1942

Série A. N° 2.006.
N° d'ordre 2.873

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul BRASSEUR

Licencié ès Sciences Physiques, Ingénieur I.C.P.
Assistant à la Faculté des Sciences de Paris

1^{re} THÈSE. — Études sur les Phosphates ferriques
anhydres.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1942, devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL *Président.*
LAFFITTE } *Examineurs.*
AUDUBERT }

PARIS
ÉDITIONS ANDRÉ LESOT
10, RUE DE L'ÉPERON, 10

1942

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.
Doyens honoraire. { M. MOLLIARD.
C. MAURAIN.

Doyen..... Paul MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

<i>Professeurs honoraire</i>	LÉON BRILLOUIN.	LAPICQUE.	BOHN.	J. DRACH.
	AUGER.	G. BERTRAND.	RABAUD.	M. GUICHARD.
	DANGEARD.	CH. FABRY.	CAULLERY.	LABROUSTE.
	LESPIEAU.	L. BERTRAND.	CARTAN.	
	VESSIOT.	WINTREBERT.	E. BOREL.	
	PORTIER.	DUBOSCQ.	A. COTTON.	

PROFESSEURS

Charles PÉREZ...T	Zoologie.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
L. BLARINGHEM...T	Botanique.	G. RIBAUD....T	Hautes températures.
G. JULIA.....T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHAZY.T	Mécanique rationnelle
C. MAUGUIN...T	Minéralogie.	GAULT.	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY....T	Géométrie supérieure.	CROZET	Recherches physiques.
L. LUTAUD....T	Géographie physique et géologie dyna- mique.	DUPONT.....T	Théories chimiques.
G. BRUHAT...T	Physique.	VALIRON.....T	Calcul différentiel et intégral.
E. DARMOIS....T	Enseignement de Phy- sique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DEBIERNE...T	Physique Générale et Radioactivité.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.).
A. DUFOUR....T	Physique (P. C. B.).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
L. DUNOYER...T	Chimie physique.	VAVON.....T	Analyse et mes. res chimiques.
M. JAVILLIER...T	Chimie biologique.	G. DARMOIS....T	Calcul des Probabilités et Physique Mathé- matique.
Henri VILLAT...T	Mécanique des fluides et applications.	CHATTONT	Biologie maritime.
Ch. JACOB.....T	Géologie.	AUBEL.....	Chimie biologique.
P. PASCAL.....T	Chimie générale.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dyna- mique.
M. FRÉCHET...T	Calcul des Probabilités et physique mathém.	M ^{me} JOLIOT- CURIE	Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON...T	Astronomie.	PLANTEFOL ...	Biologie végét. (P.C.B.)
H. BÉGHIN...T	Mécanique physique et expérimentale.	CABANNES. ...T	Recherches physiques.
FOCH.....T	Mécanique expérimentale des fluides.	GRASSÉ.....T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
PAUTHENIER...	Physique (P. C. B.).	PRÉVOST.....	Chimie organique.
De BROGLIE...T	Théories physiques.	BOULIGAND. ...	Mathématiques.
CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.	CHAUDRON	Chimie (P.C.B.).
PRENANT.....T	Anatomie et Histolo- gie comparées.	WYART.....	Minéralogie.
VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.	TEISSIER.....	Zoologie.
COMBEST	Physiologie végétale.	MANGENOT.....	Biol. végét. (P.C.B.).
GARNIER.....T	Application de l'ana- lyse à la géométrie.	P. AUGER.....	Physique.
PÉRÈS.....	Mécanique rationnelle	MONJER.....	Physiologie générale.
HACKSPILL...T	Chimie minérale.	PIVETEAU.....	Géologie.
TOUSSAINT.....	Technique Aéronaut.	ROCARD.....	Physique.
		H. CARTAN	Calcul différentiel.
		SCHAEFFER.....	Physiologie générale.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire... D. TOMBECK.



A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FEMME

7 1844 B

A mon regretté Maître
Monsieur le Professeur URBAIN
Membre de l'Institut

A Monsieur le Professeur HACKSPILL
Directeur de l'Institut de Chimie de Paris

Respectueuse et profonde gratitude.

ÉTUDES

SUR LES

PHOSPHATES FERRIQUES ANHYDRES

par M. Paul BRASSEUR

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

ORTHOPHOSPHATE.

Le procédé le plus simple de préparation des phosphates anhydres est apparemment de calciner un phosphate hydraté précipité. C'est ainsi que différents auteurs ont opéré pour préparer l'orthophosphate (G. C. WITTSTEIN [3], H. WACKENVODER et LUDWIG [4], H. STURVE [5], R.F. WEINLAND et F. ENSGRABER [8], G.W. WAINE [7]). Mais une difficulté se présente aussitôt : l'orthophosphate précipité est un composé mal défini. Aussi les auteurs ne sont-ils même pas d'accord sur la couleur du phosphate ainsi obtenu ; les uns le trouvent gris [3], d'autres brun ou brun rouge [4 et 5]. L'orthophosphate précipité est lui même préparé en traitant soit une solution de phosphate alcalin soit une solution d'acide phosphorique par un sel ferrique, en présence ou en absence d'acétate de sodium. Le précipité contient une certaine quantité d'eau, variable suivant les expérimentateurs et allant de 2 OH_2 pour PO_4Fe [2, 4] à $2,5 \text{ OH}_2$ [5, 6, 7, 8, 27] à 3 [11] et même 4 OH_2 [3]. Tous les auteurs qui ont étudié la question [7, 8], ont constaté que cette eau ne s'élimine complètement qu'à une température assez élevée, 210° à 250° . L'orthophosphate anhydre obtenu est soluble dans ClH .

B. LACHOWICZ [9], F. CAMERON et J. M. BELL [10], R. F. WEINLAND et F. ENSGRABER [8] ont constaté que le précipité, quelle que soit la façon dont il a été préparé, a une composition variable et que, lavé à l'eau, il s'hydrolyse profondément [11]. S. R. CARTER et H. H. HARTSHORNE [27], en étudiant le système P_2O_5 , Fe_2O_3 , OH_2 par la méthode des restes, ont signalé l'existence du phosphate défini P_2O_5 , Fe_2O_3 , 5 OH_2 mais ne l'ont pas isolé.

P. JOLIBOIS et J. CLOUTIER ([12]) ont montré que dans le précipité le rapport $\frac{Fe_2O_3}{P_2O_5}$ reste très voisin de 1 qu'il s'agisse au départ d'une solution de phosphate mono ou disodique.

Plusieurs auteurs ont signalé des phosphates basiques (C. RAMMELSBERG [13], MILLOT, [14], A. SANFOURCHE et B. FOCET [11]) mais P. JOLIBOIS et L. CLOUTIER [12] ont montré qu'il n'existe pas de phosphate basique à proprement parler et que les précipités obtenus sont des solutions solides de composition variable (F. CAMERON et J. M. BELL [10]). V. CAGLIOTI [28] a étudié la structure de l'orthophosphate précipité et calciné à 600°. Ce produit, de couleur blanche, avec des nuances jaunâtres, a une densité de 3,10 et possède une structure analogue à celle du quartz.

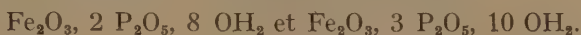
$$\text{PYROPHOSPHATE ET PHOSPHATE ACIDE } \frac{Fe_2O_3}{P_2O_5} = \frac{2}{3} \text{ et } \frac{Fe_2O_3}{P_2O_5} = \frac{1}{2}$$

Comme l'orthophosphate, le pyrophosphate a été préparé par calcination de composés hydratés. R. FRESENIUS et H. WILL [19] ainsi que SCHWARZENBERG [20] ont préparé des pyrophosphates précipités par l'action, sur un sel ferrique, du pyrophosphate de sodium ou du phosphate disodique en présence d'acide acétique. MILLOT [8, 21] obtient le pyrophosphate hydraté par hydrolyse d'une solution de Fe_2O_3 dans PO_4H_3 . C'est une poudre blanche qui, par calcination, donne un composé gris bleuâtre.

Le même auteur a signalé un phosphate $2 P_2O_5$, Fe_2O_3 , 8 OH_2 résultant de l'action de PO_4H_3 sur $Fe(OH)_3$, suivie d'un lavage à l'eau; c'est une poudre cristalline blanc jaunâtre qui, par calcination, donne un émail gris, insoluble dans les acides, auquel il attribue la formule $2 P_2O_5$, Fe_2O_3 .

S. R. CARTER et H. H. HARTSHORNE [27], dans l'étude déjà

signalée du système P_2O_5 , Fe_2O_3 , OH_2 par la méthode des restes, ont montré l'existence des composés cristallisés :



Par contre, ils n'ont trouvé aucun composé hydraté correspondant au pyrophosphate.

$$\text{MÉTAPHOSPHATE. } \frac{Fe_2O_3}{P_2O_5} = \frac{1}{3}$$

HAUTEFEUILLE et MARGOTTET [24] ainsi que R. MADDREL [23] et K. R. JOHNSON [26] ont préparé un métaphosphate ferrique anhydre en dissolvant au rouge des sels ferriques dans un excès d'acide métaphosphorique, puis, en laissant refroidir. Ces deux derniers auteurs décrivent le métaphosphate comme formé de prismes orthorhombiques vert pâle, terminés à leurs extrémités « par un pointement à 4 faces ».

Ces mêmes auteurs (HAUTEFEUILLE et MARGOTTET [25]), en dissolvant de l'oxyde ferrique dans l'acide phosphorique et en chauffant la solution obtenue à diverses températures ont préparé différents métaphosphates anhydres ou hydratés. A 100°, ils ont obtenu le composé $3 P_2O_5$, Fe_2O_3 , 6 OH_2 sous forme d'une poudre cristalline rose ; entre 150° et 200°, un autre métaphosphate à 4 H_2O ; au-dessus de 200°, tous les métaphosphates sont anhydres, de 200° à 250°, ils prennent l'aspect de courts prismes orthorhombiques ; de 250° au rouge, de fuseaux vert pâle, et au-dessus du rouge, de longs prismes clinorhombiques de couleur semblable.

H. WENTRUP [29] a étudié par analyse thermique ordinaire le système P_2O_5 , Fe_2O_3 et a examiné les produits solidifiés par micrographie. Il a constaté un maximum de température très net pour la composition de l'orthophosphate ; il a également signalé l'existence du pyrophosphate et d'un phosphate basique, $2 Fe_2O_3$, P_2O_5 ; le phosphate basique se décomposant au-dessous de son point de fusion, aucun maximum de température n'indique son existence. L'étude du système au-delà du pyrophosphate s'est révélé impossible par suite de la formation de verres et de l'extrême lenteur des dépôts cristallins. Dans les micrographies, H. WENTRUP a reconnu divers aspects cristallins de ces composés et des eutectiques ; aspects

qui dépendent non seulement de la composition mais aussi de la température de recuit des échantillons.

En résumé, les produits préparés sont, d'une part, des phosphates anhydres obtenus par calcination de composés hydratés préparés par voie humide ; ces produits ont une composition $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{P}_2\text{O}_5}$

qui est la même que celle des phosphates précipités leur ayant donné naissance, mais rien ne prouve qu'il s'agisse de composés définis. D'autre part, ces composés cristallins ont été obtenus par refroidissement de bains fondus contenant du P_2O_5 et du Fe_2O_3 en proportions variables ; cette méthode de voie sèche a donné des métaphosphates isolés bien cristallisés et des amas cristallins jamais homogènes, contenant du pyrophosphate, de l'orthophosphate et un phosphate basique. L'emploi de cette dernière méthode se heurte à des difficultés dues à l'évaporation intense de l'anhydride phosphorique aux températures de fusion des mélanges, à la formation de verres assez stables et difficilement attaquables et à la lenteur de formation des composés cristallins dans un milieu généralement très visqueux.

Je me suis proposé d'étudier de plus près la déshydratation et la cristallisation des phosphates précipités et de voir si, par combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde de fer, ou encore de composés susceptibles de leur donner naissance par chauffage, il ne serait pas possible d'obtenir des phosphates anhydres. Je me suis efforcé de réaliser ces réactions à des températures inférieures au point de fusion pour éviter les inconvénients signalés plus haut. La méthode utilisée pour suivre les réactions a été l'analyse thermique mais les quantités de chaleur mises en jeu étant nécessairement faibles, pour mettre en évidence les effets thermiques, l'emploi du couple différentiel s'est imposé.

Enfin, pour caractériser les produits, l'emploi des clichés de l'analyse cristalline par diffraction de rayons X par la méthode des poudres m'a semblé le procédé le plus efficace. Ces indications ont été complétées par l'observation microscopique, l'étude magnétique et l'examen des spectres de réflexion dans l'ultra violet.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Paris.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Maurice BILLY, Maître de Conférences Honoraire, pour l'aide qu'il m'a apportée par ses conseils et sa bienveillante amitié.

Je remercie Monsieur le Professeur CHAUDRON dont les utiles suggestions m'ont été précieuses.

Je tiens à remercier également Monsieur Georges CHAMPETIER, Chef de Travaux, qui a toujours suivi mon travail avec intérêt et dont les conseils m'ont été particulièrement utiles.

**Formules des acides phosphoriques
et des phosphates ferriques correspondants.**

	FORMULE DUALISTIQUE	FORMULE BRUTE
<i>Acides phosphoriques</i>		
métaphosphorique.....	P_2O_5, OH_2	PO_3H
pyrophosphorique.....	$P_2O_5, 2OH_2$	$P_2O_7H_4$
orthophosphorique.....	$P_2O_5, 3OH_2$	PO_4H_3
<i>Phosphates ferriques</i>		
métaphosphate.....	$3 P_2O_5, Fe_2O_3$	$(PO_3)_3 Fe$
pyrophosphate.....	$3 P_2O_5, 2 Fe_2O_3$	$(P_2O_7)_3 Fe_4$
orthophosphate.....	P_2O_5, Fe_2O_3	$PO_4 Fe$

CHAPITRE II

TECHNIQUE ET APPAREILLAGE

Analyse thermique différentielle

PRINCIPE.

L'analyse thermique différentielle consiste à suivre la différence de température entre les 2 soudures d'un couple thermo-électrique, l'une, placée dans la substance étudiée, l'autre, dans une substance inerte, les deux substances étant chauffées dans le même four et dans les mêmes conditions (fig. 1).

AVANTAGES SUR LA MÉTHODE HABITUELLE.

La méthode habituellement utilisée consiste à suivre en fonction du temps la déviation du galvanomètre d'un couple dont la soudure est placée dans la substance à étudier, tandis que l'autre est maintenue à température constante (fig. 1).

Avec cette méthode, la déviation totale du galvanomètre correspond forcément à la température maximum atteinte par la substance étudiée, au cours de l'expérience. Si cette température est de 1.000° , et que l'échelle galvanométrique ait 25 cm de longueur, le millimètre correspond à 4° . Il ne sera pas possible, dans ces conditions, de mettre en évidence un effet thermique inférieur à 4° .

Avec la méthode différentielle, la déviation totale correspond à la différence de température maximum entre les 2 soudures du couple, au cours de l'expérience. C'est donc cette différence ($t-t'$) qui limitera théoriquement la sensibilité de la méthode. Si cette différence est de 10° et que l'on utilise l'échelle de 25 cm de longueur, 1 mm représentera $\frac{1}{25}$ de degré, c'est-à-dire que la méthode sera 100 fois plus sensible que dans le cas précédent. La sensibilité de

la méthode différentielle est d'autant plus grande que la différence de température maximum ($t-t'$) entre les 2 soudures est plus faible.

Il faut, en outre, que les écarts accidentels de température

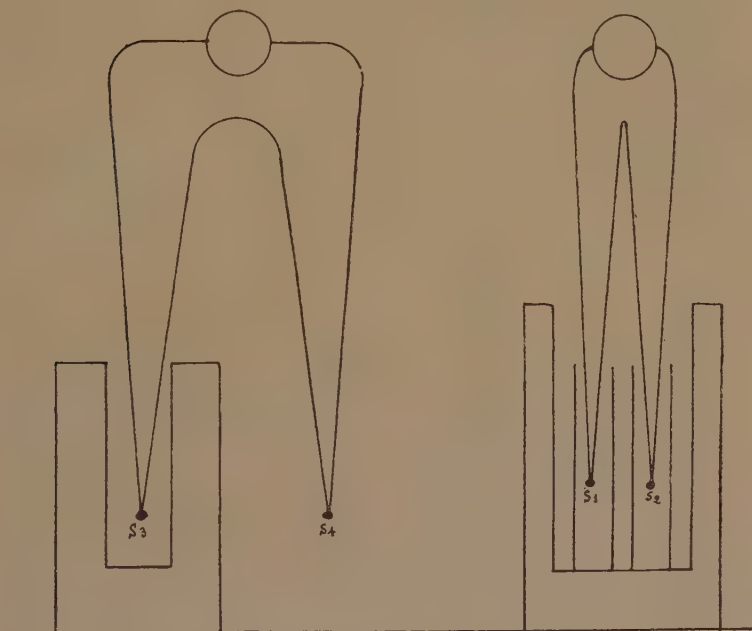


Fig. 1

soient beaucoup plus petits que les effets thermiques que l'on veut mettre en évidence. L'expérience montre que cette condition est souvent plus difficile à réaliser que la précédente.

CONDITIONS A RÉALISER.

1^o Réduction de la différence $t-t'$.

Les écarts de température entre les deux extrémités du couple sont dûs à 2 causes, de nature différente :

a) Des effets thermiques, d'ailleurs passagers, se produisent au sein de la substance étudiée : ce sont précisément ceux que l'on veut mettre en évidence.

b) Les extrémités du couple s'échauffent inégalement par suite des défauts de symétrie thermique de l'appareil, et ceci régulièrement pendant toute la durée de l'expérience.

Cette dissymétrie provient :

- 1^o de la dissymétrie géométrique de l'appareil, les 2 soudures n'occupant pas des positions exactement semblables par rapport aux éléments chauffants, défaut que l'on peut d'ailleurs réduire dans de grandes proportions.
- 2^o des différences de propriétés thermiques des substances qui entourent les deux soudures ; cet inconvénient est inévitable, étant donné le but que l'on se propose d'atteindre.

Les propriétés thermiques qui interviennent ici sont la chaleur spécifique et surtout la conductibilité. Or, la conductibilité d'une substance pulvérulente dépend surtout de son état de division, ce qui rend difficile une exacte compensation entre les températures des 2 extrémités du couple.

L'influence des dissymétries thermiques est d'autant plus grande que l'échauffement est plus rapide.

Ces écarts de température se retrouvent au cours de 2 expériences identiques : ils sont donc systématiques.

2^o Causes des écarts accidentels.

D'autres écarts de température varient au cours de 2 expériences identiques : ils sont donc accidentels. Ceux-ci proviennent presque toujours de mauvais contacts thermiques entre la substance et les couples, et, plus rarement, des courants gazeux de convection.

RÉALISATION.

Je me suis efforcé de réduire le plus possible les facteurs nuisibles que je viens de signaler. J'ai dû, d'autre part, monter l'appareil de façon à pouvoir opérer dans une atmosphère choisie.

L'appareil comprend 2 parties :

1^o Le four.

2^o La partie mobile supportant les creusets et les couples.

1° *Le four* (fig. 2) est constitué par un tube de silice, fermé au bas, de 75 mm de diamètre intérieur et de 40 cm de haut ; une collerette de laiton C a été mastiquée à sa partie supérieure de manière à supporter le couvercle E qui appartient à la partie mobile. Trois vis permettent d'obtenir une fermeture hermétique par écrasement d'un joint de caoutchouc.

Pour éviter l'échauffement du joint, la moitié supérieure du tube de silice, maintenue en dehors du four, est entourée d'un tube de plomb R parcouru par un courant d'eau. Ce tube de plomb, préalablement aplati par étirage pour augmenter la surface de refroidissement, est appliqué sur la silice par un manchon de cuivre rouge. Dans ces conditions, l'échauffement du joint par conductibilité est insignifiant. La partie inférieure du tube de silice est chauffée au moyen d'un enroulement en alliage nickel-chrome, entouré de kieselguhr.

2° *La partie mobile* est suspendue au couvercle E du four et porte les creusets et les couples.

coupe. A B.

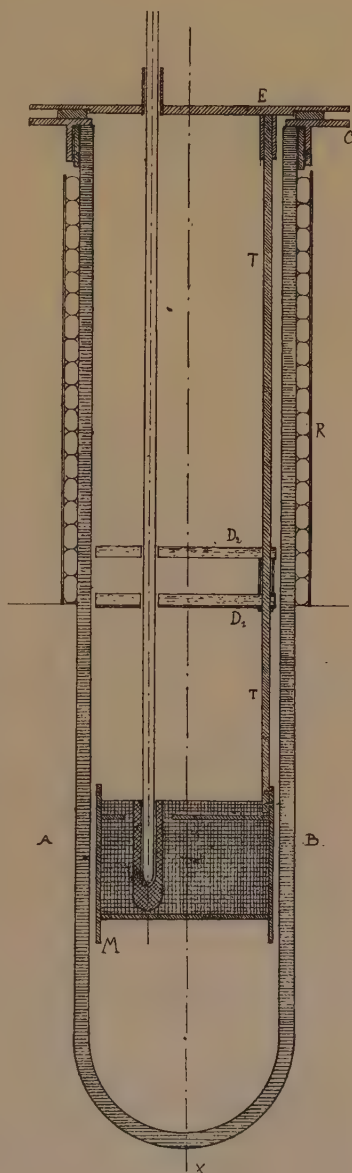
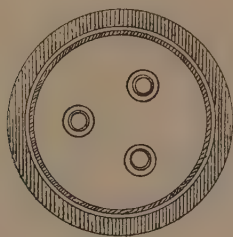


Fig. 2

Pour réaliser une construction symétrique, j'ai employé 3 creusets placés aux sommets d'un triangle équilatéral. Toute la partie chauffée du support est en nickel, métal peu oxydable.

Ce support comporte un manchon M qui sert à égaliser le chauffage. A l'intérieur du manchon, les creusets sont posés sur le fond et maintenus par la partie supérieure ; ils sont placés dans une garniture thermiquement inerte, destinée à éviter les courants de convection. Les creusets, de forme cylindrique, sont en platine ou en silice vitreuse, exempte de quartz. Le manchon est suspendu au couvercle du four par 3 tiges de nickel T. Ces tiges portent 2 disques destinés, d'une part, à éviter l'échauffement du couvercle par rayonnement, et, d'autre part, à limiter les courants de convection. Le disque inférieur D_1 , en nickel, est placé au niveau de la partie supérieure du four, l'autre disque D_2 , en amiante, est à quelques centimètres au-dessus. Ces disques, ainsi que le couvercle, sont traversés par les 3 gaines des couples et servent à les guider.

La première gaine est placée dans la substance à étudier et contient l'une des soudures du couple différentiel, la deuxième est placée dans la substance témoin et contient l'autre soudure ; la troisième contient le couple-température destiné à mesurer la montée de température du four. La première gaine est coiffée d'une garniture de platine, destinée à éviter l'attaque par les substances étudiées ; la deuxième est garnie de même par raison de symétrie.

Ces garnitures servent en outre, comme nous le verrons, à améliorer les échanges de chaleur entre les substances et les soudures.

L'étanchéité du couvercle au passage des gaines est assurée par de bons joints de caoutchouc graissé. Le couvercle comporte, en outre, d'autres couvertures, permettant de faire circuler des gaz.

3° Les couples thermo-électriques.

J'ai utilisé des fils de chromel et d'alumel de 710 mm de diamètre (n° 22) et d'environ 120 cm de longueur. Les jonctions des fils des couples avec les conducteurs de cuivre doivent être soigneusement mises à l'abri du rayonnement provenant du four et des courants de convection. Pour cela, les pinces qui assurent les contacts sont placées chacune au fond d'un tube de verre (soit 5 tubes en tout), ces tubes sont immergés dans de l'eau contenue dans un vase d'Ar-

sonval. Un thermomètre donne la température de cette eau qui joue le rôle de « soudure froide » du couple-température T. (fig.3).

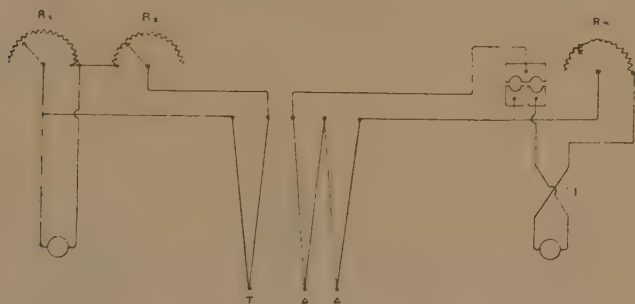


Fig. 3. — Connexions des couples.

Ce couple-température T est relié au galvanomètre à l'aide de résistances variables, disposées comme l'indique le schéma. Les 2 couples différentiels $\Delta\Delta'$ sont montés en opposition et raccordés à leur galvanomètre par l'intermédiaire d'un inverseur I et d'une boîte de résistance R_3 . Dans la plupart de mes expériences, la déviation du couple-température était de 15 cm pour 600° ; celle du couple différentiel de 1 cm 1 par degré de différence de température entre les deux creusets. Le couple différentiel était donc 44 fois plus sensible. Cette sensibilité peut être multipliée par 6 en changeant le galvanomètre; le couple différentiel devient alors 300 fois plus sensible que le couple-température.

4° Résistance automatique.

Nous avons vu que, pour réduire les écarts de température entre les 2 soudures du couple différentiel, écarts qui limitent la sensibilité de la méthode, il est nécessaire de réaliser un échauffement lent et aussi régulier que possible.

Pour cela, j'ai fait croître régulièrement l'intensité du courant de chauffage et, comme l'ensemble de la partie chauffée possédait un important volant thermique, j'ai obtenu une élévation de température tout à fait progressive.

A cet effet, j'ai utilisé une résistance automatique (fig. 4). C'est un rhéostat à curseur à 2 enroulements de $30, \Omega$ 5 et capable

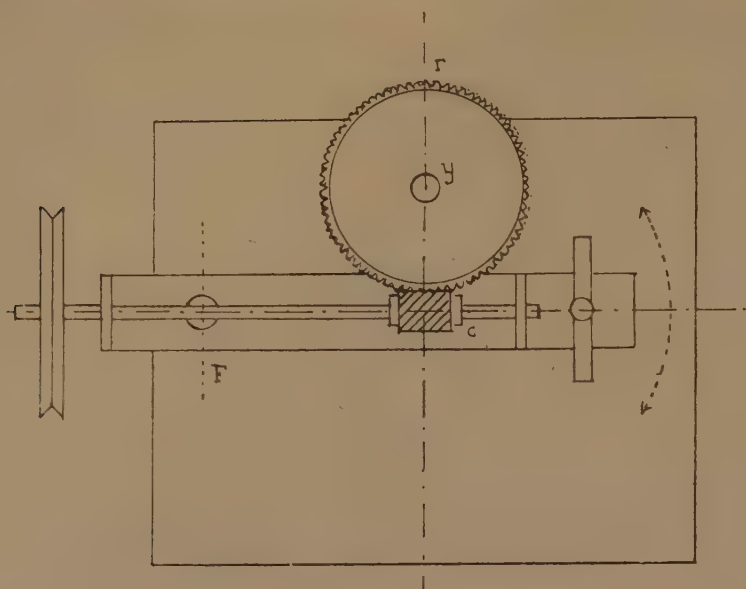


Fig. 4. — Dispositif d'entraînement de la résistance automatique.

de supporter 19 ampères. Il est commandé par manivelle et vis sans fin.

J'ai calé sur l'axe de la manivelle une roue dentée r ; celle-ci est attaquée par une vis tangente t montée sur un fléau basculant F , ce qui permet un débrayage facile. Le même montage a été utilisé pour la commande du cylindre de l'enregistreur.

La vis tangente est actionnée par un petit moteur à cage d'écuriel, dont la vitesse est constante, puisque le couple qu'on lui demande reste modéré.

Remarque. Des essais préalables m'avaient montré qu'il fallait réaliser une croissance presque linéaire de l'intensité en fonction du temps pour obtenir un échauffement également linéaire ; mais cela aurait exigé une résistance à fil de diamètre variable d'une extrémité à l'autre. Un enroulement réalisé par « zones » qui semblerait préférable et assez facile à construire ne donnerait en réalité qu'une variation de résistance procédant par bonds ; la régularité d'ensemble ne serait alors obtenue qu'au détriment de la progressivité beaucoup plus importante ici.

L'examen de mes enregistrements a montré d'ailleurs que, tout en ayant utilisé un rhéostat à fil uniforme, j'ai cependant obtenu des élévations de température parfaitement progressives et presque rectilignes. J'attribue ce résultat à l'importance de la masse thermique de mon appareil et au fait que je n'ai jamais utilisé la totalité de la résistance.

MARCHE DES OPÉRATIONS.

1^o *Choix de la substance inerte.*

La substance inerte qui constitue la garniture doit être choisie avec soin ; elle doit, en effet, répondre aux conditions suivantes :

- a) Être suffisamment conductrice de la chaleur pour ne pas exagérer les écarts de température entre les creusets.
- b) Être suffisamment isolante pour que les effets thermiques recherchés ne se dissipent pas trop rapidement.
- c) N'être le siège d'aucun phénomène thermique.
- d) Ne pas s'agglomérer et rester coulante à chaud.

La troisième condition s'explique aisément si l'on remarque que la masse de substance étant importante (230 gr. dans mes expériences), le moindre effet thermique donne lieu à des déviations parasites très gênantes.

Il y a lieu, en particulier, de se défier de l'eau d'absorption des oxydes métalliques insuffisamment stabilisés (alumine, oxyde de chrome etc...) Cette eau s'élimine très irrégulièrement d'une expérience à l'autre, et à des températures largement variables ; sa présence est à la fois gênante et difficile à reconnaître. Beaucoup de substances pulvérulentes s'agglomèrent à haute température, donnant ainsi lieu à des fissures et des décollements qui gênent considérablement la transmission de la chaleur. Ces décollements sont surtout nuisibles au voisinage des gaines du couple et sont responsables de la plupart des erreurs accidentelles (1).

(1) *Remarque.* Les fissures, tassements et décollements sont souvent impossibles à éviter au sein de la substance étudiée, surtout au contact de la gaine du couple. Ils se traduisent par des anomalies parfois très importantes dans le tracé de la courbe analytique, anomalies dont l'interprétation constitue l'une des principales difficultés de l'analyse thermique.

Après de nombreux essais, mon choix s'est fixé sur le carborandum.

Le carborandum, en effet, est très stable, et ne subit aucune oxydation jusqu'à 1.500°. Sa chaleur spécifique présente un maximum à 447° mais varie de façon très progressive. Sa conductibilité qui dépend surtout de son état de division reste assez faible.

Lorsque les grains ne sont pas trop fins, la masse de carborandum reste « coulante » et n'a pas tendance à s'agglomérer, maintenant ainsi de bons contacts avec les creusets et les couples.

La présence des gaines de platine autour des tiges de couple améliore beaucoup la régularité de l'enregistrement en faisant disparaître de petites sinuosités dues à des accidents locaux dans les contacts thermiques.

2° Précautions contre les courants de convection.

Les courants gazeux de convection sont une autre cause d'irrégularité dans l'enregistrement. Ils provoquent en effet des refroidissements ou des échauffements dont l'allure peut varier beaucoup au cours d'une expérience. Leur influence se fait sentir soit sur les creusets, soit sur les couples, tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre, amenant ainsi des variations de l'ordre du degré et même davantage. J'ai supprimé ces courants de convection, d'une part, en disposant convenablement les disques dont j'ai parlé et qui isolent la capacité chauffée de la partie supérieure du four, d'autre part, en prenant les précautions suivantes dans la disposition des creusets :

- le niveau de la masse inerte de remplissage doit s'élever *au ras* de la partie supérieure des creusets qui, de leur côté, doivent être garnis jusqu'au bord.
- de plus, les coiffes de platine qui recouvrent les extrémités du couple différentiel doivent s'enfoncer jusqu'au ras de la substance étudiée.
- on peut, en outre, recouvrir les creusets de petits couvercles *non conducteurs*, mais cela n'est pas indispensable.

Bien entendu, si la substance étudiée subit de fortes contractions au cours du chauffage, il se produira de ces irrégularités thermiques, signalées plus haut, à partir du moment où des tassements se seront manifestés. Il sera bon, alors, de fractionner les essais

et de recommencer l'étude à partir du point de transformation incriminé; on devra alors préparer des quantités de substance suffisantes pour emplir à nouveau le creuset, ou bien remplacer ce dernier par un autre, de plus faible capacité (1).

Lorsque la courbe différentielle a mis en évidence un phénomène thermique, on recommence l'expérience en l'arrêtant aussitôt après le point singulier; le creuset est retiré aussi rapidement que possible et refroidi brusquement pour « tremper » le composé formé.

DESCRIPTION DE L'ENREGISTREUR BI-COURBE.

Cet appareil a été construit au laboratoire, son principe est le suivant : deux galvanomètres donnent chacun un spot vertical sur une fente horizontale placée devant un cylindre photographique. L'intersection d'un spot vertical et de la fente horizontale forme un point qui se déplace sur le cylindre animé d'un mouvement régulier de rotation autour d'un axe horizontal.

Le cylindre est placé en avant de l'appareil dans un boîtier mobile qui est percé de la fente horizontale. L'appareil forme une boîte qui porte, en avant et au-dessus du boîtier, les deux fentes, les lentilles de projection et les lampes qui éclairent les galvanomètres.

Au-dessus, se trouve inclinée à 45° une fenêtre encadrant une échelle auxiliaire, sur laquelle sont renvoyés partiellement les spots au moyen d'un miroir plan; on peut suivre sur cette échelle la marche de l'enregistrement.

Les galvanomètres sont suspendus à la partie postérieure de la boîte qui forme chambre noire. La mise au zéro des galvanomètres s'effectue de l'extérieur de la boîte en faisant pivoter au moyen de 2 tiges les cardans qui suspendent les galvanomètres. Les réglages de ces derniers sont indépendants. Devant chacun des galvanomètres, se trouve un petit miroir sphérique fixe qui donne un spot, marquant sur le cylindre la position du zéro du galvanomètre correspondant. Une petite lampe, placée entre les deux galvano-

(1) *Remarque.* On peut encore améliorer les échanges thermiques avec les soudures des couples et, par conséquent, accroître la sensibilité de la méthode, en soudant directement les extrémités des couples sur les coiffes de platine. Cette disposition qui complique la réalisation de l'étanchéité n'a pas été nécessaire dans mes expériences.

mètres, éclaire par instants la fente horizontale, traçant ainsi sur le cylindre des droites parallèles aux ordonnées.

Le mécanisme d'entraînement est fixé sur un côté de la boîte formant bâti ; il est entraîné par un petit moteur synchrone et comprend, outre un jeu interchangeable d'engrenages, une vis tangente, supportée par un bras oscillant autour d'un axe indépendant du bâti. Cette vis tangente est appuyée par un ressort sur une roue dentée interchangeable, fixée sur l'axe du cylindre enregistreur.

Toutes les réactions du mécanisme tendent à appuyer les organes mobiles contre les parties fixes ; des ressorts sont disposés pour agir dans le même sens ; les jeux du mécanisme sont aussi constamment et automatiquement compensés.

ÉTALONNAGE DES COUPLES.

Le couple qui mesure la température a été étalonné au moyen des points fixes suivants :

Points d'ébullition :	Eau	: 100°
	Soufre	: 444°
Points de fusion :	Antimoine	: 630°
	Aluminium	: 650°
	Chlorure sodium	: 801°
Points de transition :	Quartz α Quartz β	: 575°
	Oxyde ferrique (point de Curie)	: 672°

Pour la détermination des points de fusion de l'antimoine et de l'aluminium, le métal fondu était protégé par une épaisse couche de poudre de charbon. Lors de l'établissement du point de fusion du chlorure de sodium, la soudure du couple était plongée directement dans le sel fondu comme conseille TOURNAY [18]. Les points de transition du quartz et de l'oxyde ferrique ont été repérés au moyen du couple différentiel.

Je me suis assuré par des expériences « à blanc », c'est-à-dire avec les creusets remplis de carborandum, que l'écart des températures entre les différentes soudures placées dans le four n'atteignait jamais 5°.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

Lorsqu'un phénomène thermique se produit, dans les conditions expérimentales envisagées, il commence au voisinage de la paroi du creuset puis progresse vers le couple à travers la masse ; le spot du galvanomètre décrit à ce moment une courbe arrondie ; au moment où la réaction atteint la région voisine du couple, le déplacement du spot s'accélère rapidement et dessine un coude plus ou moins marqué ; c'est ce point qui marque le début de la réaction.

Lorsque le dégagement de chaleur (ou l'absorption) est terminé, la substance reprend son équilibre thermique et le spot tend à revenir à son élancement primitive, en dessinant un Λ dissymétrique. Il décrirait ensuite une branche de courbe dans le prolongement de celle qui a précédé le phénomène, si la chaleur spécifique et la conductibilité de la substance n'avaient pas changé ; on reconnaît à ces caractères une réaction exo ou endothermique.

Lorsqu'un accident est dû à une diminution brusque de la chaleur spécifique (point de transition, point de Curie), la courbe se décale dans le sens du réchauffement, en dessinant une sorte d'S.

Si la substance s'agglomère en augmentant de densité, la courbe se décale largement et brusquement, traduisant un refroidissement du couple ; ce refroidissement résulte de la contraction du corps étudié qui se fendille et se décolle du creuset et du couple.

Un frittage de la substance produit une déviation rapide et continue du spot ; la conductibilité de la substance s'accroissant beaucoup à ce moment, le galvanomètre se rapproche du zéro.

Enfin, les accidents qui sont provoqués par de mauvais contacts thermiques ou d'autres causes purement accidentelles, se reconnaissent à leur caractère irrégulier, et au fait qu'ils ne se reproduisent pas au cours de deux expériences identiques, ce qu'il faut toujours vérifier.

Rayons X

J'ai utilisé pour la grande partie de mon travail une installation de rayons X équipée avec un tube de *Scheerer*, fonctionnant automatiquement et ne nécessitant par suite aucune surveillance [32].

Le tube de *Scheerer* est un tube à gaz démontable et autore-

dresseur si bien que l'installation de la haute tension est très simple et ne nécessite pas de kénotron. Le vide est contrôlé par le tube lui-même jouant le rôle de jauge à ionisation. Un régulateur, actionné par le courant basse tension du transformateur d'alimentation, commande la pompe d'évacuation du tube et assure une marche entièrement automatique,

L'installation est complétée par un dispositif arrêtant le fonctionnement en cas de panne d'eau ou de courant.

J'ai également utilisé un appareillage plus puissant, comprenant un tube « Beaudouin » à pompe rotative moléculaire, alimenté par un générateur à courant redressé de la Compagnie française de radiologie.

Les composés ferriques examinés l'ont été par la méthode des poudres de Debye et Schearer. L'échantillon finement broyé est collé par une composition caoutchoutée sur un fil de verre de 2/10 mm de diamètre.

Le rayonnement utilisé provenant d'une anticathode de fer contient les raies $K\alpha$ et $K\beta$ de ce métal.

La chambre cylindrique qui porte le film photographique a 7 cm 64 de diamètre.

Spectres de réflexion dans l'ultra-violet.

La méthode d'obtention des spectres d'absorption des milieux solides, par réflexion dans l'ultra-violet, que j'ai utilisée, est celle qu'ont proposée et mise au point BILLY et BERTON [33 et 34].

La technique employée est la suivante. Les échantillons à étudier sont pulvérisés de façon semblable ; ils sont ensuite comprimés légèrement dans des alvéoles pratiquées dans une règle en ébonite (fig. 5). Cette règle peut glisser devant la fente d'un spectrographe à prisme de quartz. La lumière, fournie par une lampe à hydrogène de Chalonge, est concentrée par une lentille de quartz sur l'échantillon examiné ; l'inclinaison de cet échantillon est réglée de façon à envoyer sur la fente le maximum de lumière diffusée. La durée de pose dans mes expériences a été de 30 secondes. Après chaque pose, il n'est pas nécessaire de refaire le réglage ; il suffit de substituer un nouvel échantillon au précédent par simple

glissement de la règlette. Les variations de la sensibilité de la plaque photographique dans l'U. V. sont peu importantes et très régulières ; aussi n'est-il pas nécessaire de corriger les courbes microphotométriques.

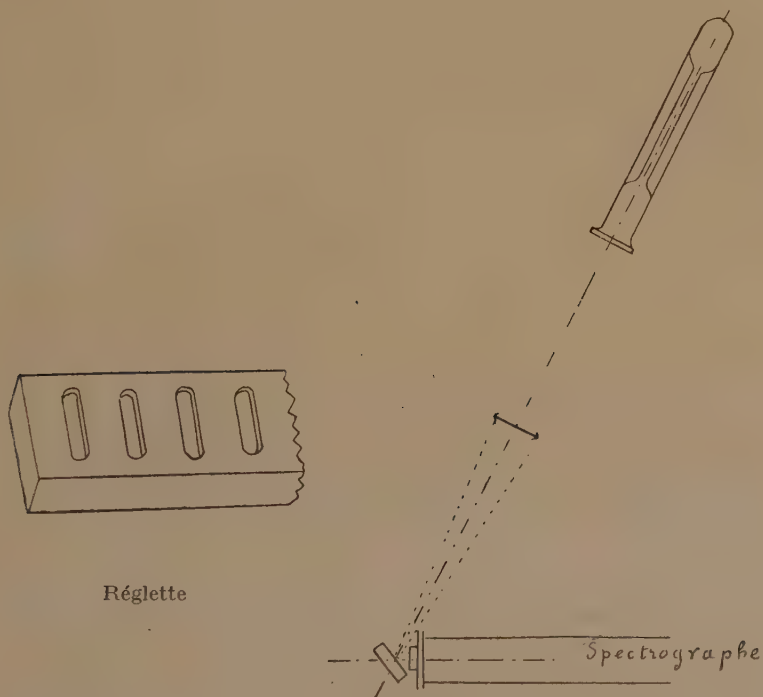


Fig. 5. — Dispositif expérimental pour les spectres de réflexion.

Magnétisme.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées à la balance de Curie Chéneveau par la méthode habituelle, en prenant comme corps de référence le sulfate ferreux ammoniacal (sel de Mohr) avec $X = 29,8 \times 10^{-6}$ à 16°C et l'oxyde de gadolinium avec $X = 130,0 \times 10^{-6}$ à 17°C .

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES PRODUITS

Préparation de l'orthophosphate précipité.

Après divers essais, il m'a paru que le moyen le plus sûr pour précipiter l'orthophosphate hydraté était celui qu'ont indiqué L. CLOUTIER et P. JOLIBOIS [12]. Ces auteurs ont observé en effet que le rapport $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{P}_2\text{O}_5}$ dans le précipité reste voisin de 1, qu'il s'agisse au départ d'une solution de phosphate mono ou disodique.

Voici la méthode que j'ai déduite de leurs expériences : on prépare 2 solutions, une d'acide phosphorique à 0, mol. 025 au litre et une de sel ferrique à 0 mol.0165 au litre. La solution phosphorique contient 17 gr., 9 de $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, 12 OH_2 ou 7 gr., 8 de PO_4NaH_2 , ou un mélange des deux dans 1 litre d'eau . La solution ferrique contient 15 gr.,9 au litre d'alun ferrique ammoniacal. On verse simultanément 1 litre de chaque solution dans un ballon où un courant d'air maintient une vive agitation. Il faut quelques instants pour que la précipitation soit complète ; on laisse en contact 1 heure en agitant. Après un repos de plusieurs heures, on décante, on essore, on lave modérément pour éviter l'hydrolyse et on sèche à 105°. On obtient une poudre blanc jaunâtre, complètement amorphe aux Rayons X.

Analyse. Le phosphate est dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant. L'anhydride phosphorique est dosé sur une portion par le réactif molybdique après élimination des ions chlore. Le fer est dosé sur une portion par la méthode Margueritte.

Résultats :

	1 ^{re} Préparation	2 ^e Préparation	Rapport
P_2O_5	0,388	0,346	Masse de Fe_2O_3
Fe_2O_3	0,428	0,387	Masse de P_2O_5
OH_2	0,187	0,263	Théorique
			pour
	1,003	0,996	PO_4Fe
Rapport	$\frac{\text{Masse de } Fe_2O_3}{\text{Masse de } P_2O_5} = 1,10$	1,12	1,12

Préparation du pyrophosphate précipité.

Il n'existe pas dans la littérature de méthode de précipitation permettant d'obtenir à coup sûr du pyrophosphate, et cela se comprend si on observe avec S. R. CARTER et H. H. HARTSHORNE [27] qu'à 70°, le système P_2O_5 , Fe_2O_3 , OH_2 ne dépose aucun corps ayant la composition du pyrophosphate.

La méthode de préparation que j'ai adoptée est analogue à celle décrite par MILLOT [21] (100 cc. d'acide PO_4H_3 ($D=1,45$)) sont chauffés vers 100°, j'y ajoute peu à peu 12 gr. 5 d'oxyde ferrique pur de « l'oxalate »; j'agite de temps en temps. Lorsque la dissolution est complète, je ramène au volume primitif en ajoutant de l'eau distillée; le liquide obtenu est rose. J'ajoute à ce liquide un litre d'eau bouillante et je laisse 10 minutes à l'ébullition. Le précipité décanté est filtré, lavé une fois à l'eau chaude, trois fois à l'eau froide et séché à 105°. La poudre blanche obtenue a une composition voisine de 3 P_2O_5 , Fe_2O_3 , OH_2 ; elle est parfaitement amorphe et d'aspect colloïdal.

Analyse. Même méthode que pour l'analyse de l'orthophosphate.

Résultats :

	1 ^{re} Préparation	2 ^e Préparation	Rapport
P_2O_5	0,471	0,455	Masse de Fe_2O_3
Fe_2O_3	0,376	0,337	Masse de P_2O_5
OH_2	0,157	0,197	Théorique
			pour
	1,004	0,989	$(P_2O_7)_3 Fe_4$
Rapport	$\frac{\text{Masse de } Fe_2O_3}{\text{Masse de } P_2O_5} = 0,80$	0,74	0,75

Préparation du métaphosphate anhydre.

1^o Attaque de l'oxyde ferrique par l'acide orthophosphorique.

Cette attaque a été réalisée par HAUTEFEUILLE et MARGOTTET qui ont signalé l'existence de 3 sortes de cristaux suivant la température de précipitation ; entre 200° et 250°, on obtient de petits prismes verdâtres, de 250° au rouge, des fuseaux vert pâle, et au-dessus du rouge, des prismes de même couleur [25].

Les indications données par les auteurs sont sommaires. J'ai dû procéder à de nombreux essais.

Voici la méthode que j'ai finalement adoptée pour ces préparations :

VARIÉTÉ OBTENUE ENTRE 200° ET 250° (variété A).

L'oxyde de fer est jeté par petites portions dans l'acide phosphorique chaud ; l'attaque est assez vive ; la solution prend une coloration rose et il se dépose des cristaux roses de métaphosphate hydraté. Le liquide visqueux qui surnage est alors décanté et porté à 220° ; il se dépose une petite quantité de cristaux verdâtres très petits. J'ajoute alors de l'oxyde ferrique qui se dissout lentement avec départ d'eau. La masse qui était limpide devient opaque. Le tout est repris par l'eau et la suspension obtenue est centrifugée, lavée par centrifugation et séchée. On recueille une petite quantité de poudre cristalline de composition $2 \text{ P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{ OH}_2$.

Analyse : Attaque par fusion au mélange des carbonates ; après reprise par l'eau chaude et filtration, l'anhydride phosphorique est précipité dans la solution par le réactif magnésien et le fer est dosé dans le précipité par gravimétrie.

sur	0, gr. 1037	pour 1 gr.	théorique pour $2 \text{ P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{ OH}_2$
P_2O_5	0,0582	0,563	0,57
Fe_2O_3	0,0340	0,329	0,322
OH_2	0,0109	0,105	0,108
	0,1031	0,997	1,000

Cette poudre donne aux rayons X le cliché n° I'. Après un chauffage de 9 heures à 800°, le poids reste constant et la perte

d'eau atteint alors 10,5% ; le corps ainsi obtenu donne aux rayons X un cliché I qui ne diffère du cliché I' que par la disparition d'une interférence correspondant à la plus grande des distances réticulaires.

Un chauffage à plus de 800° provoque un frittage de la poudre, et le cliché de rayons X obtenu avec ce dernier produit est analogue à I mais affaibli ; il présente en outre quelques lignes appartenant au diagramme n° VI du phosphate basique.

VARIÉTÉ OBTENUE ENTRE 250° ET LE ROUGE (Fuseaux : Variété B).

J'opère de la même manière que précédemment en portant immédiatement la solution acide, préalablement saturée d'oxyde de fer, à 300° ; j'ajoute à ce moment, et par petites portions, de l'oxyde ferrique, ce qui permet d'augmenter la quantité de métaphosphate obtenue. L'extraction des fuseaux se fait par lavage à l'eau chlorhydrique chaude. Les cristaux ont la forme de fuseaux plats et vert pâle dont la face la plus large est constituée par un losange plus ou moins bien formé, conformément à la figure 6.

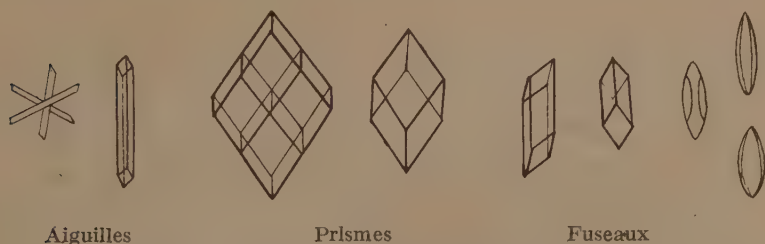


Fig. 6. — Cristaux de métaphosphate ferrique.

VARIÉTÉ OBTENUE AU-DESSUS DU ROUGE (Variété C).

La solution saturée à 100° est chauffée vers 600° ; il se forme des cristaux très petits et verdâtres qui sont extraits suivant la même technique.

Analyses : même méthode que pour la variété A.

Variété B sur 1 gr.		Variété A sur 1 gr.		théorique pour 3 P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃
P ₂ O ₅	0,716	P ₂ O ₅	0,714	0,726
Fe ₂ O ₃	0,283	Fe ₂ O ₃	0,282	0,274
	0,999		0,996	1,000

ETUDE DES CRISTAUX OBTENUS AUX RAYONS X.

Les différentes sortes de cristaux A, B et C sont examinées par la méthode des poudres. Les variétés B et C donnent le même cliché, identique au radiogramme N° II des tableaux; seule, la variété A donne un cliché nettement différent (n° I').

De ces diverses préparations ainsi que des essais infructueux de transformations mutuelles auxquels je me suis livré sur ces différentes variétés, essais dont la durée a varié entre une demi-heure et deux heures, il résulte que :

1° La forme des cristaux obtenus dépend de la température à laquelle ils se sont déposés.

2° Les cristaux ne peuvent passer de l'une à l'autre variété, du moins par des chauffages d'une ou deux heures,

3° Seul, le phosphate A est hydraté; les 2 autres sont anhydres.

4° Les 3 sortes de cristaux obtenus correspondent à 2 espèces chimiques de phosphate ferrique; l'une, hydratée, se dépose entre 200° et 250° et possède la composition $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{OH}_2$, l'autre est un métaphosphate anhydre et se forme au-dessus de 250°.

2° Attaque de l'oxyde ferrique par l'acide métaphosphorique.

L'acide métaphosphorique provient de la calcination du phosphate d'ammonium. Quand on le chauffe avec l'oxyde ferrique, on obtient dans la plupart des cas une masse vitreuse, violette, difficilement soluble dans l'eau bouillante. D'après mes expériences, pour obtenir un produit bien cristallisé, il faut :

1° Utiliser un gros excès d'acide métaphosphorique (10 fois plus que la quantité théorique par exemple).

2° chauffer d'abord modérément (300°) tant que l'oxyde ferrique n'est pas entièrement dissous, car l'attaque d'un oxyde fortement calciné est très difficile; chauffer alors vers 900°.

3° refroidir doucement entre 900° et 500° pour que la cristallisation se produise lentement (plus de 2 heures). La masse se dévitrifie et prend un aspect opaque, bleu violacé; on la reprend par l'eau chaude (la dissolution est très lente); il reste une poudre cristalline, blanc verdâtre, insoluble dans l'eau et les acides, même à

l'ébullition. L'attaque de la masse est pénible; on peut la rendre plus facile, si on ne tient pas à obtenir de gros cristaux, en ne dépassant pas 750°; la désagrégation par l'eau chaude est alors très facilitée.

ETUDE DE CES CRISTAUX :

1° *par l'analyse chimique.* — Les cristaux sont attaqués par fusion au mélange des carbonates : après reprise par l'eau chaude et filtration, l'anhydride phosphorique est précipité dans la solution par le réactif magnésien et le fer est dosé dans le précipité par gravimétrie.

La perte au feu est négligeable, ce qui indique que ces cristaux sont anhydres.

	trouvé	théorique pour $(\text{P O}_3)_3 \text{ Fe}$
Fe	0,201	0,192
PO_3	0,808	0,808
	1,009	1,000

2° *au microscope.* — Les cristaux vert jaunâtre se présentent comme des prismes très allongés, bien formés et fortement biréfringents. Certains de ces prismes sont associés en croix. (fig.6). Ce sont des cristaux d'aspect monoclinique, présentant une extinction oblique, ce qui confirme qu'ils possèdent une symétrie inférieure à celle du système rhomboédrique.

3° *aux Rayons X,* par la méthode des poudres, je retrouve exactement le radiogramme n° II, signalé précédemment.

Remarque : Si on effectue une série de préparations à des températures échelonnées entre 630° et 800°, on obtient tous les intermédiaires entre les fuseaux (variété B), les prismes courts (variété C) et les prismes allongés.

Cette constatation appuie les conclusions de l'analyse aux Rayons X et confirme que ces trois variétés constituent une seule et même espèce chimique. Cette identité des résultats est d'autant moins surprenante que le bain fondu dans lequel les cristaux prennent naissance a pratiquement la même composition au bout d'un certain temps, que l'on parte d'acide phosphorique, d'acide metaphosphorique ou de phosphate d'ammonium [36]

CHAPITRE IV

ÉTUDE PAR L'ANALYSE THERMOCHIMIQUE DIFFÉRENTIELLE DES COMBINAISONS DE P_2O_5 ET DE Fe_2O_3

A) ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION DE Fe_2O_3 .

L'oxyde ferrique possède une activité chimique très variable suivant les conditions de sa préparation ; le fait qu'il soit amorphe ou cristallisé, ou qu'il ait été calciné à des températures plus ou moins élevées, exerce une grande influence sur son aptitude à réagir. Parallèlement, ses propriétés magnétiques varient considérablement.

Le phénomène est complexe, car, outre les variations des propriétés de l'oxyde ferrique rhomboédrique, il faut tenir compte de la présence d'oxyde ferrique cubique dans l'oxyde précipité et de l'oxyde magnétique dans l'oxyde calciné à haute température (A. MICHEL [41]).

J'ai utilisé des oxydes ferriques de diverses provenances :

1° Oxyde précipité par l'ammoniaque d'une solution de chlorure ferrique à froid et lavé à froid.

2° Oxyde ferrique précipité à l'ébullition et lavé à l'eau chaude.

3° Oxyde précipité à l'ébullition, lavé et maintenu 10 heures à 100°.

4° Oxyde précipité, lavé et recuit à diverses températures.

5° Oxyde pur R.P. provenant de la calcination modérée d'un oxalate ferrique.

a) *Etat cristallin de ces oxydes.*

L'oxyde précipité et lavé à froid est presque entièrement amorphe ; il contient une petite quantité d'oxyde rhomboédrique à

faible degré de cristallinité. (Le cliché de rayons X comporte des raies faibles et diffuses se détachant sur un important fond continu ; ces raies sont les plus intenses du sesquioxyde rhomboédrique).

L'oxyde précipité et lavé à 100° est partiellement cristallisé ; les raies du sesquioxyde rhomboédrique sont nettes mais la présence d'un important fond continu montre que la majeure partie de l'oxyde est amorphe.

Dans l'oxyde maintenu à l'ébullition dans l'eau pure pendant 10 heures, la partie cristallisée, encore visible, est très peu importante ; presque tout le produit est amorphe.

Tous les oxydes calcinés sont bien cristallisés dans le système rhomboédrique.

b) *Cristallisation de l'oxyde amorphe.*

La cristallisation par chauffage de l'oxyde ferrique précipité est brusque et accompagnée d'un important dégagement de chaleur

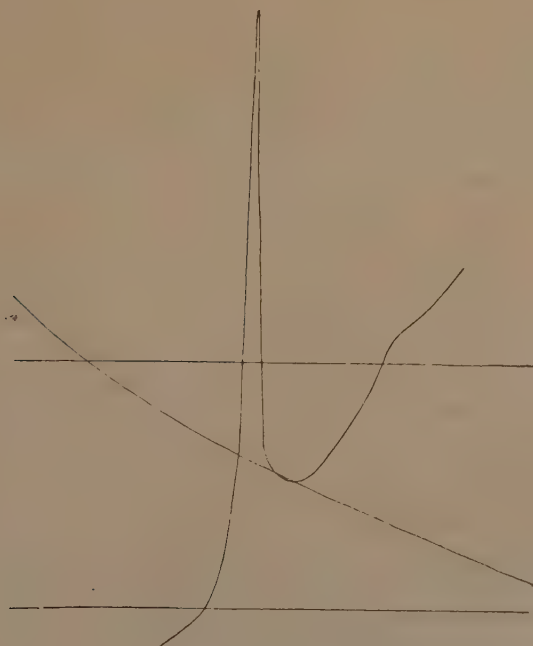


Fig. 7. — Courbe 1.

pouvant aller localement jusqu'à l'incandescence. J'ai reproduit figure 7 (1) un exemple de la courbe obtenue (courbe 1) par l'analyse thermique différentielle, la sensibilité du galvanomètre étant réduite 4 fois. L'aspect aigu du maximum indique l'importance du phénomène et révèle le caractère brutal de la transformation.

La température de cristallisation est variable et dépend du mode de préparation du sesquioxyde. L'oxyde précipité et lavé à 100° donne des températures de cristallisation variant autour de 400°. L'oxyde maintenu 10 heures dans l'eau bouillante, et à peu près amorphe, donne une température plus élevée (480°).

On verra dans la suite de ce travail que la présence d'une substance étrangère mêlée à l'oxyde élève sensiblement la température de cristallisation.

c) *Point de Curie.*

Si on étudie par l'analyse thermochimique différentielle le sesquioxyde rhomboédrique cristallisé, on observe un échauffement parfaitement régulier et sans incident thermique notable, malgré les variations de propriétés qui résultent de cette recuisson ; seuls, 2 légers dégagements de chaleur sont à noter (courbe 2, fig. 8). Le 1^{er} (β) se produit à 672°. Ce dégagement correspond à une *transformation réversible*, comme le montre la courbe différentielle au refroidissement. Cette transformation coïncide avec le point de Curie du sesquioxyde rhomboédrique. On sait que le point de Curie est une transformation de second ordre ; il est accompagné à l'échauffement d'une diminution brusque de la chaleur spécifique, cause de l'élévation de température constatée.

Le second dégagement (γ), à peine plus important que le premier, se produit seulement au cours du premier chauffage après la cristallisation ; il correspond à une *transformation irréversible* et ne se reproduit pas lors des échauffements ultérieurs. La tempéra-

(1) Dans cet enregistrement, comme dans ceux qui suivent, la droite horizontale inférieure représente le zéro du galvanomètre qui mesure la température ; la courbe inclinée et ascendante de droite à gauche indique la température de l'échantillon en fonction du temps ; les deux autres courbes sont relatives au couple différentiel dont le zéro est indiqué par la droite horizontale supérieure. Sur la courbe différentielle, les dégagements de chaleur provoquent une déviation du spot vers le haut de l'enregistrement, les absorptions se traduisent par une déviation en sens inverse.

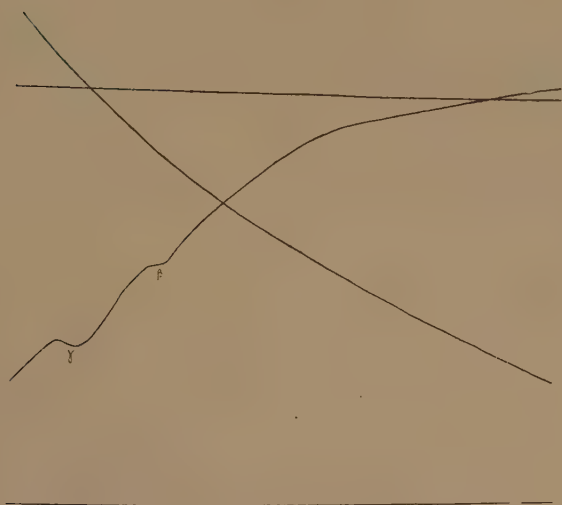


Fig. 8. — Courbe 2.

ture correspondant à cette anomalie est variable avec les échantillons de sesquioxyde. L'oxyde précipité le présente à 840° et l'oxyde provenant de la calcination modérée de l'oxalate à 790° . La transformation correspondante n'a aucune influence apparente sur le spectre de rayons X qui est le même avant et après cette anomalie.

B) COMBINAISON $P_2O_5 - Fe_2O_3$.

Le sesquioxyde cristallisé ne se combine pas directement à l'anhydride phosphorique. Si l'on chauffe un mélange de Fe_2O_3 rhomboédrique et de P_2O_5 , ce dernier se sublime sans réagir.

Par contre, les oxydes précipités se combinent avec P_2O_5 , même s'ils ont été recuits à une température inférieure au point de cristallisation. L'examen du produit résultant montre que l'on a affaire à un mélange de métaphosphate ferrique cristallisé et d'oxyde ferrique. Si la masse n'a pas été chauffée à une température trop élevée, l'oxyde ferrique est soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et il reste le métaphosphate ferrique pur. Ce métaphosphate est cristallisé dans le système monoclinique (cliché n° II).

L'étude de cette réaction par analyse thermique différentielle

montre que la température de cristallisation de l'oxyde amorphe est relevée et coïncide avec la température de combinaison. Dans l'établissement du diagramme n° 3, figure 9, l'une des soudures du

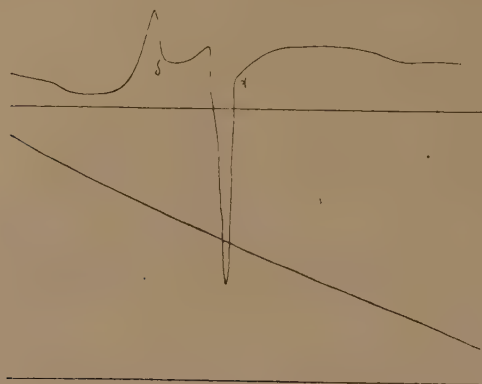


Fig. 9. — Courbe 3.

couple différentiel a été placée dans 3 gr. 3 du mélange $P_2O_5 + Fe_2O_3$ (contenant un excès d'oxyde par rapport au métaphosphate). L'autre soudure a été placée dans 4 gr. 6 d'oxyde. Les deux dégagements de chaleur produisent donc des déviations de sens opposés ; la première déviation (α) correspond à la cristallisation de l'oxyde ferrique et se produit à 290° ; la deuxième déviation (δ) correspond à la combinaison et se produit à 360° . Une expérience indépendante montre qu'aucun phénomène thermique ne se produit dans le mélange réactionnel avant la combinaison. La cristallisation ne se produit donc pas, dans ce mélange, à la température à laquelle elle aurait lieu si l'oxyde était seul. Elle coïncide avec la réaction chimique et c'est probablement cette cristallisation qui fait déclancher la réaction. L'écart de 70° que l'on constate ici entre la température de cristallisation de l'oxyde et la température de réaction se retrouve avec plus ou moins d'importance dans toutes les expériences, mais il est toujours sensiblement inférieur à 100° .

On constate que la déviation correspondant à la réaction est plus petite que celle résultant de la cristallisation. Ce fait ne signifie pas forcément que la réaction est endothermique, car 3 gr. 3 de mélange contiennent seulement 1 gr. 7 d'oxyde ferrique ; il signifie

seulement que l'élévation de température du mélange après la réaction est plus faible que celle qui résulte de la cristallisation du seul oxyde.

La proportion d'oxyde ferrique combiné dépend de la nature du sesquioxyde. Avec l'oxyde précipité, lavé à froid, et amorphe, comme le montre l'examen aux rayons X, la combinaison est presque totale. Le diagramme n°4, figure 10, correspond à la réaction

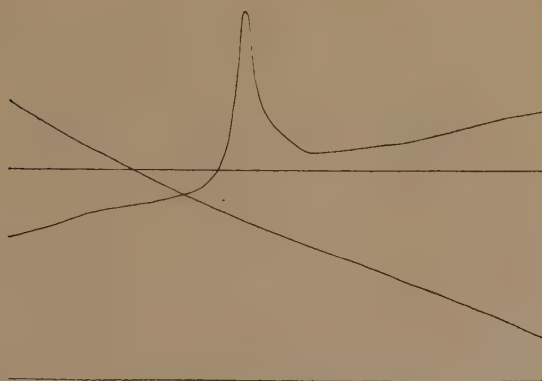
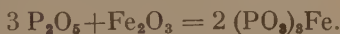


Fig. 10. — Courbe 4.

entre cet oxyde amorphe et l'anhydride phosphorique, en proportions correspondant au métaphosphate :



La réaction commence à 325°.

Dans tous ces enregistrements, la sensibilité du galvanomètre a été réduite des 3/4.

En résumé, seul, l'oxyde ferrique amorphe réagit sur l'anhydride phosphorique pour donner du métaphosphate ferrique. La température de réaction est supérieure à la température de cristallisation de l'oxyde seul ; cette cristallisation coïncide avec la combinaison de l'oxyde ferrique et de l'anhydride phosphorique.

Si le mélange résultant de cette réaction est porté progressivement à des températures croissantes, il se produit entre les constituants d'autres réactions et l'on est ramené à l'étude du système : Oxyde ferrique-métaphosphate ferrique.

C) ETUDE DE LA COMBINAISON $(\text{PO}_3)_3\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Les mélanges étudiés ici ont une composition stoechiométrique correspondant à la réaction



Ils sont réalisés de la façon suivante : le métaphosphate ferrique monoclinique est préparé par l'une des méthodes indiquées au chapitre IV. Lorsque l'on chauffe progressivement ce métaphosphate, on ne constate aucun phénomène thermique notable. Les constituants sont pesés avec précision, et broyés soigneusement au mortier d'agate. Ils sont ensuite mêlés dans un flacon, animé d'un lent mouvement de rotation autour d'un axe perpendiculaire à sa hauteur, de façon à obtenir un mélange aussi homogène que possible.

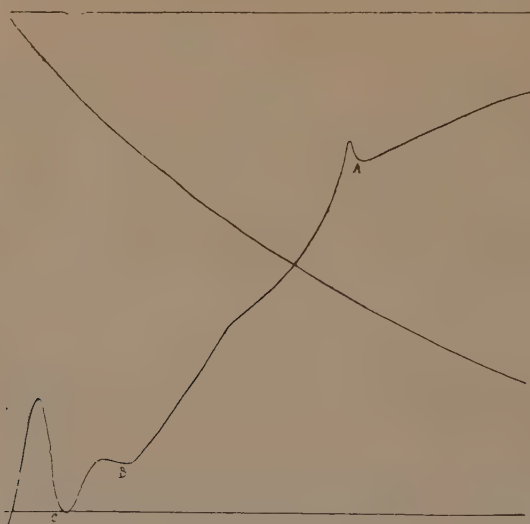


Fig. 11. — Courbe 5.

Le diagramme n° 5 (figure 11) est obtenu avec 4 gr., 6 d'un mélange contenant l'oxyde ferrique numéro 2, précipité, lavé à 100° et partiellement cristallisé. On remarque un premier dégagement de chaleur assez brusque A à 410°, puis un autre plus étalé B à

720° (déviation : 21 mm), et enfin un troisième plus important C à 860° (déviation : 85 mm). L'examen aux rayons X des produits obtenus après ces dégagements de chaleur successifs montre que le premier A est dû à la seule cristallisation de Fe_2O_3 (à 410°, au lieu de 310° lorsque l'oxyde est pur). Après le deuxième dégagement de chaleur B, le produit obtenu est de l'orthophosphate ferrique contenant un peu de sesquioxyde cristallisé. Après le troisième dégagement de chaleur C, on trouve de l'orthophosphate pur cristallisé (cliché n° IV).

Le second dégagement de chaleur B est produit par la combinaison de l'oxyde ferrique avec le métaphosphate ; si on recuit pendant deux heures le mélange à 750°, température intermédiaire entre les températures auxquelles se produisent les anomalies B et C, on constate que la combinaison est totale.

D'autre part, si on recuit le mélange primitif à une température un peu inférieure à celle du dégagement B, à 600°, pendant deux heures par exemple, on constate qu'une petite quantité d'orthophosphate s'est formée. Un recuit ultérieur de 6 heures à la même température ne semble pas avoir fait progresser beaucoup la réaction.

La combinaison commence donc avant le début du second dégagement de chaleur B mais reste très incomplète ; sa vitesse s'accroît beaucoup vers 650/700°. La réaction se ralentit bientôt et les dernières fractions restantes, d'ailleurs peu importantes, ne se combinent que lentement.

Le troisième dégagement de chaleur C, se produisant lorsque la combinaison est quasi totale c'est-à-dire au moment où le creuset ne contient plus guère que de l'orthophosphate, ne peut être attribué qu'à celui-ci. Il correspond à une transformation irréversible ; celle-ci ne se reproduit pas lors des échauffements ultérieurs. Cette dernière transformation est donc tout à fait comparable à celle que j'ai déjà constatée lors du chauffage d'un oxyde ferrique cristallisé avec incandescence, et non recuit ; comme cette dernière, elle n'a aucune influence sur le cliché de rayons X qui est toujours le même avant et après cette transformation.

Les deux derniers dégagements de chaleur B et C se retrouvent constamment dans la combinaison de l'oxyde ferrique avec le métaphosphate, mais le rapport entre les deux dégagements de chaleur varie avec la façon dont a été préparé l'oxyde ferrique.

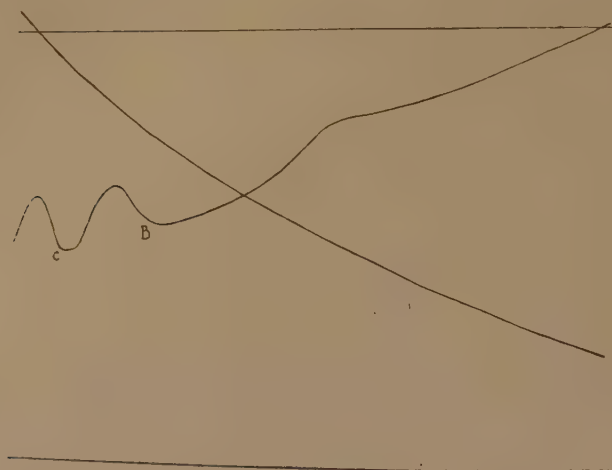


Fig. 12. — Courbe 5.

La courbe 6 (fig. 12) est obtenue avec un mélange de mêmes proportions mais réalisé avec l'oxyde n° 5 (provenant de la calcination de l'oxalate ferrique); les deux dégagements B et C se produisent respectivement à 650° et 810°; ils sont sensiblement d'égale importance.

Le microscope montre dans le mélange primitif de couleur rouge les cristaux brisés de métaphosphate enrobés dans les grains très fins d'oxyde ferrique. Après le dégagement B, les grains rouges ont presque complètement disparu et les cristaux, devenus translucides, apparaissent dégagés comme s'ils avaient absorbé l'oxyde ferrique. Après le dégagement C, on n'aperçoit plus qu'une masse de petits cristaux blancs de PO_4Fe , avec, çà et là, des noyaux isolés d'oxyde ferrique rouge foncé. Les cristaux de métaphosphate, transformés en orthophosphate après la réaction B, par absorption d'oxyde ferrique, ont conservé leur forme malgré le changement de structure révélé par les clichés de rayons X (pseudomorphose); l'anomalie C correspondrait à la pulvérisation spontanée de ces cristaux comme l'indiquent les examens microscopiques; de telles ruptures sont capables, en effet, de provoquer des dégagements de chaleur (TOURNAY [18]).

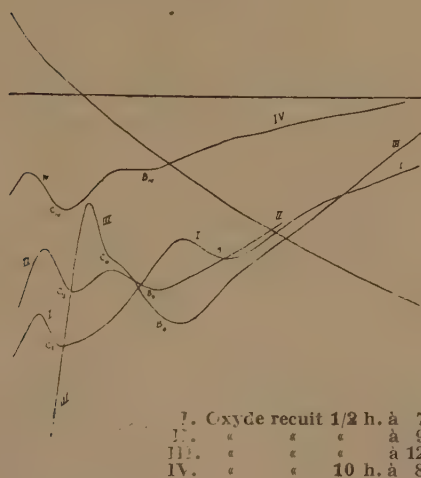


Fig. 13.

Les courbes 7 de la figure 13 sont relatives à des mélanges analogues, réalisés avec des oxydes recuits pendant une demi-heure à 700°, 900° et 1.200°. Les premiers dégagements de chaleur commencent vers 700° et les seconds vers 850°. L'amplitude de ces dégagements varie avec la température de recuisson du sesquioxyde. Pour un oxyde non recuit préalablement, c'est le dégagement C

qui est le plus important ; le rapport des déviations $\frac{2^{\text{e}} \text{ déviation}}{1^{\text{e}} \text{ déviation}} = 4,1$.

Pour l'oxyde recuit à 700°, les 2 amplitudes sont du même ordre ; $\frac{2^{\text{e}} \text{ déviation}}{1^{\text{e}} \text{ déviation}} = 1,1$. Pour l'oxyde recuit à 900°, le premier dégagement empiète sur le second ; en même temps, la combinaison devient incomplète, une petite partie de l'oxyde ferrique restant non combinée malgré un recuit ultérieur à 960°. Cette évolution s'accroît avec l'oxyde recuit à 1.200°, les phénomènes thermiques étant alors presque confondus ; le produit obtenu, très fritté, noir, est en partie vitreux ; il contient une proportion importante de sesquioxyde non combiné.

Si on effectue la combinaison avec un oxyde recuit à 800° pendant 10 heures, on constate une importante réduction du déga-

gement de chaleur B tandis que le dégagement C ne semble pas avoir varié.

Un oxyde recuit 50 heures à 800° donne les mêmes résultats. Le tableau suivant résume ces observations :

ORIGINE DE L'OXYDE FERRIQUE	MASSE DU MÉLANGE	TEMPÉRATURE DES DÉGAGEMENTS		AMPLITUDE DES DÉGAGEMENTS		AMPL. DE B AMPL. DE C	REMARQUES SUR LES DÉGAGEMENTS B ET C
		B	C	B	C		
Précipité et non recuit	4,1	770°	860°	21 $\frac{m}{m}$	85 $\frac{m}{m}$	4,1	Empiètent l'un sur l'autre
Calcination modérée de l'oxalate	4,5	650°	810°	26 $\frac{m}{m}$	28 $\frac{m}{m}$	1,07	Séparés
Recuit $\frac{1}{2}$ h. à 700°	5,7	660°	855°	22 $\frac{m}{m}$	25 $\frac{m}{m}$	1,15	Séparés
Recuit $\frac{1}{2}$ h. à 900°	4,5	730°	855°	25 $\frac{m}{m}$	30 $\frac{m}{m}$	1,2	Empiètent
Recuit $\frac{1}{2}$ h. à 1200°	7,9	715°	815°?				Presque confondus
Recuit 10 h. à 800°	4,6	715°	870°	10 $\frac{m}{m}$	25 $\frac{m}{m}$	2,5	Séparés

Il faut mettre à part le cas de l'oxyde non recuit (1^{er} cas) ; cet oxyde présente, on l'a vu, une anomalie exothermique vers 840°, c'est la température du dégagement de chaleur C ; ce dernier se produit ici alors que la combinaison n'est pas encore achevée ; il est possible que les deux transformations, celle de l'oxyde non encore combiné et celle de l'orthophosphate déjà formé, s'ajoutent à la chaleur dégagée par la combinaison des dernières portions d'oxyde et de métaphosphate ; cela expliquerait l'ampleur du dégagement C dans ce cas particulier.

Dans tous les autres cas, la recuisson de l'oxyde réduit le dégagement de chaleur B sans agir notablement sur le dégagement C.

Cela s'explique aisément si l'on admet que le dégagement B est provoqué par la combinaison de l'oxyde ferrique avec le métaphosphate, alors que le dégagement C est uniquement dû à l'orthophosphate formé.

Interprétation.

Le dégagement de chaleur B est produit par la réaction mais, en réalité, celle-ci commence avec lenteur à une température un peu inférieure. La réaction s'accélère vers 700° et la presque totalité de l'oxyde se forme alors ; à ce moment, le microscope montre que la masse des cristaux d'orthophosphate contient des noyaux isolés d'oxyde ferrique : ce sont les plus gros grains d'oxyde qui n'ont pas encore réagi ; un recuit assez prolongé est nécessaire pour achever la réaction.

Tous ces phénomènes dépendent des effets de diffusion et voici comment on peut les interpréter.

La réaction débute à la surface des grains car la diffusion est alors très lente puis, la température s'élevant, la vitesse de diffusion s'accroît d'autant plus que l'échauffement produit *localement* par la combinaison contribue à accélérer le phénomène ; bientôt, seuls subsistent les plus gros grains d'oxyde ferrique. A ce moment, la quantité de substance réagissante ayant beaucoup diminué, la chaleur dégagée devient très faible et un recuit prolongé est nécessaire pour que la diffusion des dernières portions se produise. Dans ces conditions, le *phénomène thermique global* doit affecter sensiblement l'allure d'une courbe en cloche ; c'est ce que l'on constate sur les enregistrements.

Point de transformation réversible de l'orthophosphate.

L'orthophosphate ayant donné l'anomalie thermique irréversible C est stabilisé ; si on le soumet à l'analyse différentielle, on obtient la courbe 8 figure 14. Cette courbe est régulière à l'exception d'une faible transformation exothermique à 700° (B) ; cette transformation est *réversible* et se retrouve par la suite toutes les fois que l'on répète cette expérience avec le même échantillon.

D) ETUDE DE LA COMBINAISON $2(\text{PO}_3)_3\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

J'ai étudié les réactions qui prennent naissance dans des mélanges plus riches en P_2O_5 ; les mélanges étudiés ici ont une composition correspondant à la réaction :



conduisant au pyrophosphate.

La courbe n° 9 (fig.15) est relative à un mélange réalisé avec l'oxyde ferrique n° 2 (précipité et lavé à 100°). On remarque un

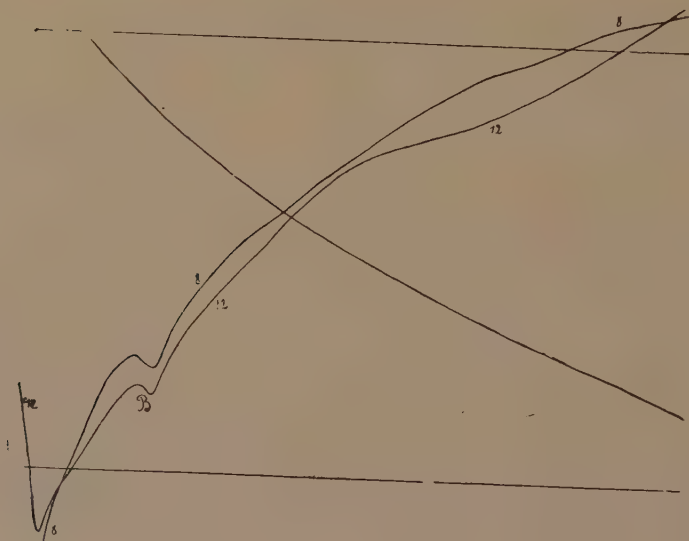


Fig. 14. — Courbes 8 et 12.

premier dégagement de chaleur A donnant un maximum assez faible mais aigu à 430°, puis, à 730°, un second dégagement B figuré par une courbe arrondie, et enfin un troisième très important et dessinant une pointe accentuée, à 820° (C).

Si l'on examine aux rayons X les produits obtenus après chacun de ces dégagements, on constate que le 1^{er} correspond à la seule cristallisation de l'oxyde ferrique (la cristallisation de l'oxyde n° 2, pur, se produit à 310°); le second donne un mélange contenant

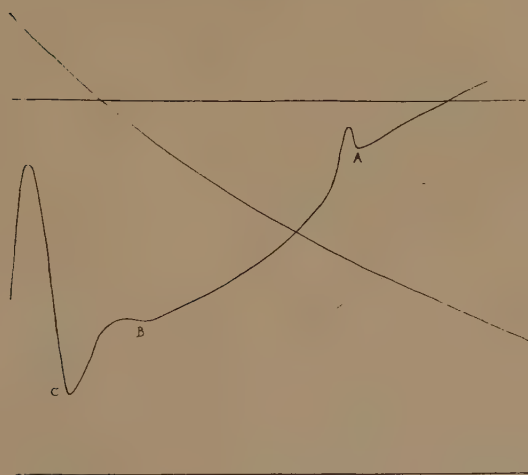


Fig. 15. — Courbe 9.

surtout de l'orthophosphate ferrique mêlé d'un peu de pyrophosphate, de métaphosphate et d'oxyde non combiné ; enfin, le dernier et important dégagement correspond à la formation d'un produit grisâtre, très fritté, en partie vitreux, contenant du pyrophosphate ferrique, mélangé d'une certaine quantité d'orthophosphate. Ce produit a été chauffé à plus de 930° ; c'est ce qui a produit sa dévitrification partielle car, si on le recuit 2 heures à 905° , la partie vitreuse disparaît ainsi que l'orthophosphate restant, et on obtient du pyrophosphate ferrique bien cristallisé. Ce pyrophosphate chauffé au-dessus de 910° , se vitrifie en grande partie et, à 935° , se ramollit au point d'être presque fondu.

Si l'on recommence cette expérience avec un autre oxyde de fer, par exemple l'oxyde n° 5 provenant de la calcination d'un oxalate, on retrouve les mêmes dégagements de chaleur à l'exclusion du premier, puisque cet oxyde est déjà cristallisé.

La réaction qui se produit vers 700° est la même que celle que nous avons rencontrée dans l'étude de la réaction $(\text{PO}_3)_3\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Elle produit de l'orthophosphate qui réagit ensuite vers 830° sur le métaphosphate restant pour donner du pyrophosphate. Si ce processus est exact, l'orthophosphate doit réagir séparément sur

le métaphosphate pour donner du pyrophosphate ; la courbe n° 10 (fig. 16) est relative à la réaction :

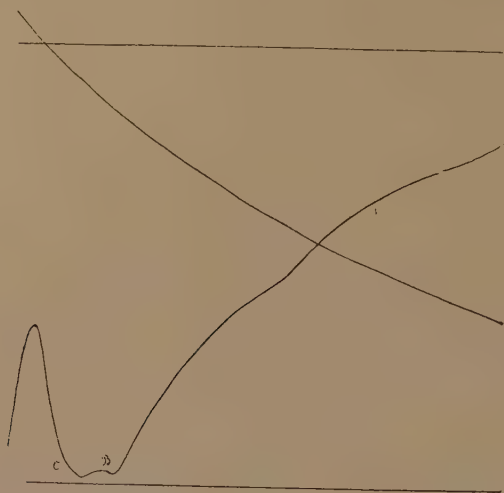
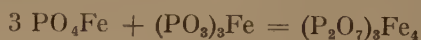


Fig. 16. — Courbe 10.

L'orthophosphate employé ici est obtenu par la combinaison directe de l'oxyde ferrique avec le métaphosphate. Le mélange est réalisé avec les précautions habituelles.

La courbe montre un premier et léger dégagement de chaleur (B) accompagnant la transformation réversible de l'orthophosphate à 700°, puis, à 830°, un second dégagement (C) beaucoup plus important, dessinant une pointe accentuée et qui correspond à la réaction ci-dessus. Le résultat de la combinaison est identique à celui que nous avons obtenu par la réaction de l'oxyde de fer sur le métaphosphate (courbe n° 9).

En résumé, le métaphosphate ferrique se combine avec l'oxyde ferrique vers 700° pour donner de l'orthophosphate ferrique ; cet orthophosphate réagit à son tour sur l'excès de métaphosphate vers 830° pour donner du pyrophosphate ferrique. Ce pyrophosphate est fritté et en partie vitreux ; on améliore beaucoup son état cristallin par un recuit à 905°.

E) ETUDE DU PHOSPHATE BASIQUE.

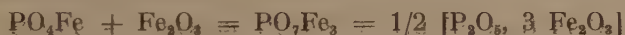
Si les mélanges étudiés contiennent une proportion d'oxyde ferrique plus élevée que celle correspondant à l'orthophosphate, le produit de la combinaison contient, outre de l'orthophosphate, un autre produit cristallisé plus riche en oxyde ferrique.

J'ai étudié par analyse thermique différentielle un mélange d'orthophosphate ferrique et de sesquioxyde, correspondant à la réaction signalée par WENTRUP.



La courbe obtenue présente un premier et léger dégagement de chaleur accompagnant la transformation réversible de l'orthophosphate à 700°; un prélèvement effectué après ce dégagement permet de constater qu'il n'y a pas eu de combinaison. A 900°, se produit un second dégagement plus important que le précédent. L'examen aux rayons X du produit résultant révèle l'existence d'un spectre nouveau (n° VI) superposé à celui de l'orthophosphate (n° IV); le phosphate basique est donc plus riche en oxyde ferrique que l'indique la formule $\text{P}_2\text{O}_5, 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Le chauffage, à 1.030°, d'un mélange dont la composition correspond à la réaction :



donne une masse frittée qui, broyée, présente l'aspect d'une poudre brun jaunâtre. Le diagramme aux rayons X montre, à côté des raies du phosphate basique, observées précédemment, un certain nombre de raies faibles qu'il est facile d'attribuer à Fe_2O_3 .

Un chauffage ultérieur à 1.060° donne un produit fondu que les rayons X montrent en grande partie vitrifié; il donne au surplus les raies de diffraction de l'oxyde ferrique et celles du phosphate basique. La formule du phosphate basique est donc intermédiaire entre $\text{P}_2\text{O}_5, 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{P}_2\text{O}_5, 3 \text{Fe}_2\text{O}_3$. L'étude de la susceptibilité magnétique (p. 60) m'a conduit à attribuer à ce phosphate la formule $3 \text{P}_2\text{O}_5, 7 \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou $\text{P}_3\text{O}_{15}\text{Fe}_7$.

La courbe 14 figure 17 est relative à cette dernière réaction :



On y remarque la transformation réversible de PO_4Fe à 700° (B), puis la combinaison à partir de 900° (D).

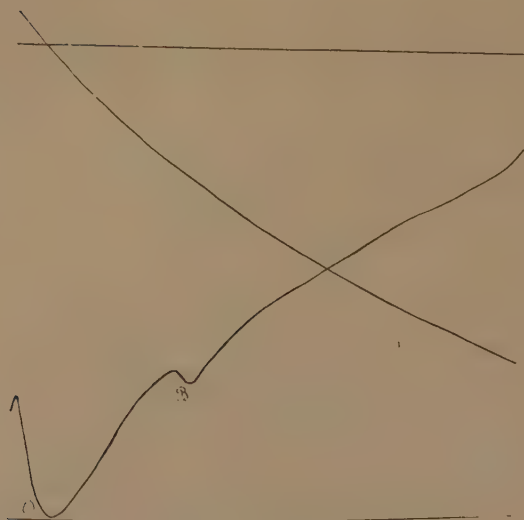


Fig. 17. — Courbe 14.

L'examen du produit obtenu montre qu'il reste de petites quantités de PO_4Fe et d'oxyde ferrique non combinés : la combinaison est incomplète ; cela est vraisemblablement dû à l'affaiblissement de l'activité chimique de l'oxyde ferrique calciné à température élevée. Si on poursuit le chauffage pour essayer d'achever la combinaison, le produit fond, se vitrifie et se décompose en majeure partie avec perte d'oxygène.

F) ETUDE DE LA DÉSHYDRATATION ET DE LA CRISTALLISATION DE L'ORTHOPHOSPHATE PRÉCIPITÉ.

La préparation de l'orthophosphate est exposée au chapitre III. La courbe 11 (fig. 18) donnée par l'analyse thermochimique du produit précipité montre une importante absorption de chaleur (E) terminée vers 200° . A 485° , on note un dégagement modéré (F) précédé d'un léger refroidissement. Vers 650° , un refroidissement non suivi d'un réchauffement équivalent provoque un décalage de la courbe. Enfin, vers 900° , un autre décalage correspond à un important échauffement.

La première absorption (E) est attribuable au départ de l'eau

qui imprègne le précipité même séché à 100° ; la quantité d'eau éliminée varie entre 20 % et 30 % suivant les échantillons de phosphates; le produit déshydraté est toujours amorphe.

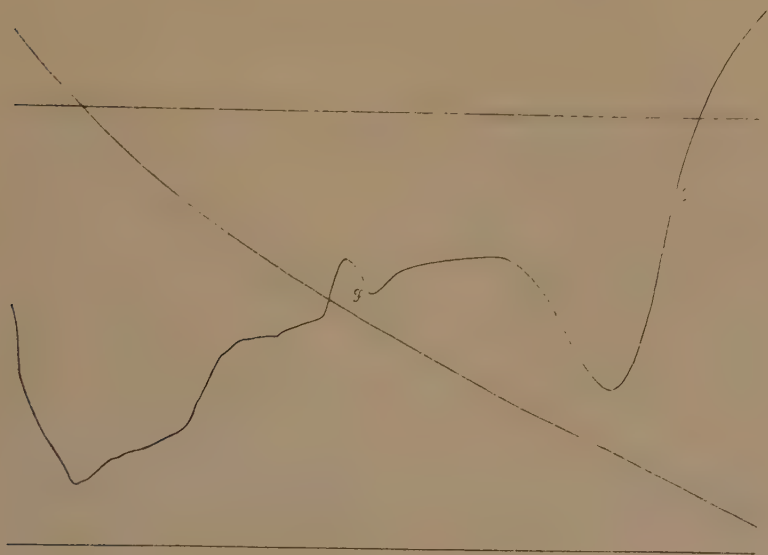


Fig. 18. — Courbe 11.

La seconde absorption correspond à une nouvelle élimination d'eau d'environ 2 %, elle est suivie immédiatement d'un dégagement de chaleur (F). Ce dernier ne donne pas de produit cristallisé, mais si l'on maintient le phosphate à 525° , pendant 6 heures, le produit obtenu cristallise partiellement; le cliché de rayons X observé alors (n° V) est totalement différent de celui de l'orthophosphate cristallisé (n° IV). Si l'on prolonge le recuit à 525° , ce spectre laisse progressivement la place au spectre habituel de l'orthophosphate hexagonal (n° IV). La première forme cristalline est donc instable et, après 20 heures de chauffage, la cristallisation de la seconde forme est complète.

Les deux accidents signalés à 625° et 900° n'accompagnent aucune réaction chimique; le premier se produit au moment de la cristallisation rapide du phosphate hexagonal, cristallisation qui s'accompagne d'une augmentation importante de la densité appa-

rente, qui est plus que triplée. Le refroidissement observé est attribuable à un mauvais contact de la substance avec le couple différentiel dû au tassement de la masse. Le deuxième accident marque le début du frittage qui provoque un nouveau tassement de la substance ; le phosphate qui était blanc-crème devient noir et vitreux ; sa cristallisation n'en est pas modifiée, même si le chauffage a dépassé 1.000°.

Lorsque l'orthophosphate a été recuit suffisamment, par exemple par un chauffage de 3 heures à 750°, il est parfaitement cristallisé. Si on le soumet alors à l'analyse thermique différentielle, on obtient la courbe 12 de la figure 14. Cette courbe est identique à la courbe 8, à l'exception du frittage qui se produit ici à 920°.

On remarque que, lorsque l'orthophosphate a été préparé par voie sèche, le frittage se produit seulement à une température plus élevée. Il est vraisemblable que la présence d'impuretés favorise cette transformation, les phosphates précipités ne pouvant être complètement lavés, car ils s'hydrolysent très facilement. A cette réserve près, le phosphate obtenu par calcination de l'orthophosphate précipité est bien identique à celui résultant de la combinaison du métaphosphate avec l'oxyde ferrique.

En résumé : le chauffage de l'orthophosphate précipité, lequel est amorphe, provoque d'abord une déshydratation puis, à 485°, une transformation exothermique à la suite de laquelle le phosphate commence à cristalliser ; il cristallise d'abord sous une première forme, qui, instable, se transforme rapidement en orthophosphate hexagonal. La vitesse de cristallisation, d'abord faible au voisinage du point de transformation, croît rapidement lorsque la température s'élève et devient importante vers 700°.

G) DÉSHYDRATATION ET CRISTALLISATION DU PYROPHOSPHATE PRÉCIPITÉ.

La préparation du pyrophosphate est exposée au chapitre III.

La courbe 13 (fig. 19), obtenue au cours du chauffage d'un pyrophosphate précipité, montre une absorption de chaleur (E) due à la déshydratation qui se termine vers 250° ; un dégagement de chaleur (G) commence à 520°, il se prolonge en dessinant une sorte de trapèze, puis se termine à 710°, température où se produit un

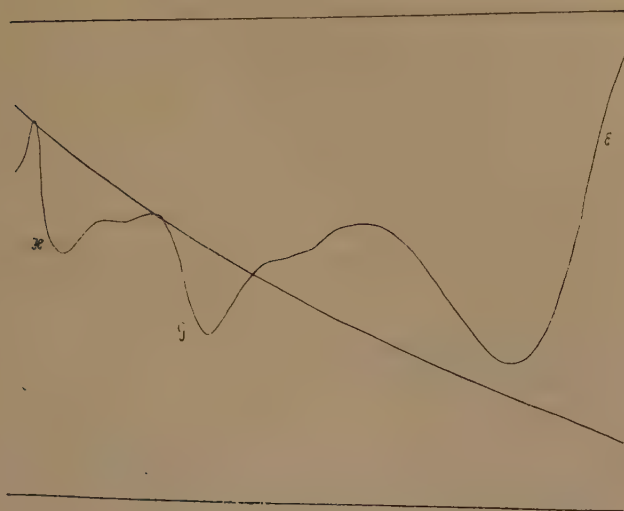


Fig. 19. — Courbe 13.

dégagement de chaleur important (H), représenté par une pointe accentuée. L'examen aux rayons X des échantillons prélevés après chacune de ces transformations montre :

1^o que le produit de déshydratation du pyrophosphate précipité est tout d'abord amorphe.

2^o qu'il se transforme ensuite, avec un premier dégagement de chaleur (G), en une substance renfermant surtout de l'orthophosphate hexagonal mêlé d'un peu de pyrophosphate cristallisé : il y a vraisemblablement du métaphosphate dissous dans l'un des constituants.

3^o que l'orthophosphate réagit sur le reste de la substance avec un dégagement de chaleur (H) pour donner un pyrophosphate bien cristallisé.

En résumé, le chauffage du pyrophosphate précipité, lequel est amorphe, provoque d'abord une déshydratation puis, à 520°, une transformation exothermique qui donne une substance contenant surtout de l'orthophosphate cristallisé ; à 710°, cette substance se transforme en pyrophosphate cristallisé avec un nouveau dégagement de chaleur.

Il est à remarquer que, comme dans la combinaison $2(\text{PO}_3)_3\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, il se forme d'abord de l'orthophosphate qui réagit ensuite pour donner du pyrophosphate à une température plus élevée.

REMARQUES AU SUJET DE CES RÉACTIONS ENTRE SOLIDES.

Toutes les réactions étudiées plus haut appartiennent à la catégorie des « réactions entre solides », les substances traitées n'étant jamais véritablement fondues ; dans le seul cas où la fusion du mélange a été obtenue, le produit s'est partiellement décomposé (phosphate basique). Dans une étude générale des réactions entre solides, R. PERRIN [38] note les principaux facteurs qui agissent sur ces réactions :

L'*élévation de température* augmente naturellement beaucoup les vitesses de réaction ; on le constate ici à propos de la cristallisation de l'orthophosphate ; la croissance des cristaux, extrêmement lente au voisinage du point de transformation (600°), devient rapide vers la température de 700° .

La *pression*, si elle n'atteint pas une valeur élevée, ne semble pas avoir d'ordinaire une grosse influence. Comme je l'ai constaté également dans ce travail, la vitesse et le « fini » des réactions ne semblent pas sensiblement modifiés, que les mélanges réagissants soient légèrement tassés ou fortement comprimés à la main.

Le mode de préparation des *corps réagissants* a, en général, une grande importance. J. A. HEDWALL [39] remarque que la réactivité d'une substance est d'autant plus grande qu'elle a été préparée à plus basse température. Le fait se vérifie ici pour la formation du pyrophosphate ; j'ai constaté en effet une différence de plus de 100° entre la température de formation du pyrophosphate, selon qu'on le prépare à partir de composés précipités ou de composés obtenus par voie sèche.

De même, la préparation de l'ortho et du pyrophosphate s'effectue à des températures inférieures à 800° , lorsque la combinaison se produit entre des constituants provenant de l'évaporation de solutions d'alun ferrique ammoniacal et de phosphate d'ammonium préalablement mélangées (chapitre V) ; par contre, il faut atteindre 830° et 840° , lorsque ces constituants sont de l'oxyde ferrique et du métaphosphate, obtenus par voie sèche.

Nous avons vu de même que le sesquioxyde de fer précipité à froid se combine complètement à l'anhydride phosphorique ; la combinaison est incomplète pour un oxyde précipité à chaud, elle est nulle pour un oxyde cristallisé par chauffage.

Par contre, la température de recuisson du sesquioxyde ferrique ne semble pas avoir d'influence bien nette sur la température de combinaison de Fe_2O_3 avec le métaphosphate ferrique. Les écarts constatés pourraient plutôt provenir de la qualité du contact, c'est-à-dire de la perfection du mélange au cours du broyage entre des substances dont la dureté est très variable ; les oxydes amorphes sont en effet plus durs que les oxydes cristallisés à basse température, lesquels sont d'autant plus durs et plus denses qu'ils sont calcinés à température plus élevée. On constate que les températures de réaction varient dans le même sens. Il est à noter également que les oxydes recuits à température élevée (supérieure à 800°) se combinent de moins en moins complètement en dépit de la prolongation du chauffage.

FORESTIER et R. LILLE [40] ont souligné que la présence d'un point de transformation polymorphique ou d'un point de Curie favorise les réactions entre solides. Nous remarquons en effet que la réaction de formation de l'orthophosphate, entre 650° et 780° , est voisine du point de Curie de Fe_2O_3 (672°).

Au sujet du mécanisme de ces réactions, on peut faire les remarques suivantes :

Dans les réactions entre solides, toutes les possibilités de combinaisons dépendent de la qualité des contacts et trois facteurs peuvent intervenir pour rendre possibles et pour faciliter ces réactions : l'eau adsorbée, la tension de vapeur, la diffusion.

Pour les réactions se produisant à la température ordinaire ou bien à température peu élevée, la présence d'eau adsorbée ou d'une tension de vapeur est indispensable pour que la réaction se produise. TARADOIRE a étudié de très près [31] le rôle de l'eau dans un très grand nombre de réactions se produisant entre solides à la température ordinaire ; ce rôle est surtout celui d'un facteur ionisant. Dans ce cas, les réactions sont identiques à celles qui se produisent en solution. D'après le même auteur, il est nécessaire que l'un des constituants possède une tension de vapeur pour que se produisent

d'autres réactions où l'eau n'a pas d'influence. (Exemple : $\text{Cl}_2\text{Hg} + 2 \text{IK} = \text{I}_2\text{Hg} + 2 \text{ClK}$).

Ces deux facteurs peuvent intervenir aussi dans des réactions se produisant à température plus élevée, par exemple lorsque le zinc agit à chaud sur le cuivre (action des vapeurs de zinc. J. BERNAL [37]) ; dans ce cas, la réaction progresse évidemment avec l'élévation de température.

Aucun des corps dont je me suis occupé, P_2O_5 mis à part, n'a de tension de vapeur suffisante pour expliquer facilement les faits constatés ; ceux-ci peuvent se ramener à deux cas :

1^{er} cas : réaction brutale : P_2O_5 et Fe_2O_3 .

2^e cas : réactions progressives.

Dans tous les cas, l'élévation de température jouant un rôle important et la propagation de la chaleur dans des milieux pulvérulents étant assez lente, il faut tenir compte du fait que les phénomènes se produisent sans dispersion de chaleur.

1^{er} cas : *Combinaison de Fe_2O_3 et de P_2O_5 .*

La combinaison de Fe_2O_3 et de P_2O_5 , qui se produit à température relativement basse, peut être influencée par les petites quantités d'eau qui subsistent dans l'oxyde ferrique, même desséché à poids constant. L'oxyde ferrique étant amorphe et colloïdal, sa dessiccation ne peut être parfaite : au contact de l'anhydride phosphorique, il doit se former une certaine quantité d'acide métaphosphorique qui interviendrait dans la réaction.

En outre, la dilution de l'oxyde ferrique dans une substance, même inerte, augmente la capacité calorifique de la masse, ce qui ralentit la propagation de la chaleur produite par la cristallisation. Les échauffements locaux étant moins importants, la vitesse de cristallisation est plus faible ; on s'explique ainsi le retard toujours observé avec lequel cette cristallisation se produit lorsqu'on mélange l'oxyde ferrique avec une autre substance.

Au moment où l'oxyde cristallise, l'eau adsorbée est brusquement libérée ; elle forme avec P_2O_5 de l'acide métaphosphorique qui réagit (au-dessus de 250°, on a vu que l'acide métaphosphorique se combine à l'oxyde ferrique pour donner du métaphosphate). Le métaphosphate formé étant anhydre et cristallisé, l'eau qui est

intervenue se trouve à nouveau libérée, et le même phénomène se reproduit jusqu'à ce que tout l'oxyde soit combiné.

Cette réaction est tout à fait comparable à celles qu'a étudiées TARADOIRE et présente les mêmes caractères : l'eau est indispensable (l'oxyde cristallisé qui ne contient pas d'eau adsorbée ne réagit pas), le produit de la réaction est identique à celui obtenu par voie humide dans les mêmes conditions de température.

2^e cas : Réactions progressives :

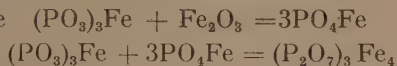
(oxyde ferrique — métaphosphate.

métaphosphate — orthophosphate.

oxyde ferrique — orthophosphate).

Ces réactions se produisant à température plus élevée, la diffusion entre solides doit jouer le rôle principal.

Ces réactions ont des caractères communs : la combinaison est étalée le long de l'échelle des températures ; elle commence avec lenteur, puis elle s'accélère vers une température déterminée et caractéristique ; enfin, elle se ralentit et ne peut s'achever que grâce à un recuit prolongé, par exemple



J'ai exposé à propos de la formation de PO_4Fe comment on peut expliquer, au moyen des phénomènes de diffusion mutuels entre des grains de grosseurs variées, l'allure de courbe en cloche de la vitesse de réaction : la combinaison débute à la surface des grains, mais elle est alors nécessairement très incomplète, puis, la température s'élevant, la vitesse de diffusion augmente ; la chaleur dégagée localement par la réaction accélère encore le phénomène et, bientôt, presque tous les grains ont réagi. A ce moment, la réaction étant très ralentie, la quantité de chaleur localement libérée est très faible et un recuit prolongé est nécessaire pour combiner les grains restants qui sont évidemment les plus gros.

CHAPITRE V

ÉTUDE

DES PRODUITS DE COMBINAISONS THERMIQUES DE Fe_2O_3 ET DE P_2O_5

L'étude par analyse thermique différentielle des combinaisons directes de P_2O_5 et de Fe_2O_3 a montré qu'il se forme d'abord un métaphosphate; celui-ci réagit ensuite sur l'excès d'oxyde ferrique pour donner un orthophosphate. Ce dernier réagit à son tour à température plus élevée pour donner soit du pyrophosphate, soit un phosphate basique, selon que le mélange primitif est plus ou moins riche en anhydride phosphorique.

Pour définir d'une façon plus complète les composés obtenus et pour m'assurer qu'il ne peut se produire de réactions intermédiaires, j'ai étudié systématiquement les combinaisons de P_2O_5 et de Fe_2O_3 .

Les produits obtenus ont été examinés par les méthodes suivantes : clichés de rayons X, susceptibilité magnétique, spectres de réflexion dans l'ultra-violet.

MÉTHODE GÉNÉRALE DE PRÉPARATION.

Les différentes méthodes de précipitation de l'orthophosphate hydraté et du pyrophosphate, double décomposition ou augmentation du PH, donnent des produits amorphes et d'allure colloïdale.

Lorsqu'on calcine ces produits entre 700 et 1.000°, l'eau s'élimine et il reste des substances cristallisées comme le montre la diffraction des rayons X; la nature cristalline de ces substances est indépendante du mode de préparation du produit précipité.

J'ai donc pensé qu'il était intéressant de préparer et d'étudier physiquement des produits contenant de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde ferrique en proportions fixées à l'avance avec précision, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on opère par des méthodes

de précipitation. Pour cela, je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

Je prépare 2 solutions, l'une d'alun ferrique ammoniacal, l'autre de phosphate d'ammonium pur ; ces solutions préalablement titrées avec toute la précision désirable (1) sont mélangées en proportions voulues, évaporées à sec, sans perte, et chauffées progressivement jusqu'à 800°.

L'eau, l'ammoniaque et l'anhydride sulfurique s'éliminent et il ne reste plus que de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde ferrique combinés. La présence de sulfate d'ammonium évite la formation de sulfates de fer basiques.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS.

L'alun ferrique est choisi en beaux cristaux pas trop gros, un grand nombre d'analyses m'ayant montré que, dans ce cas, la composition est sensiblement théorique. La composition des phosphates d'ammonium est moins sûre (il y a généralement excès de P_2O_5) et doit être vérifiée avec précision.

MÉLANGE ET ÉVAPORATION.

Une fois le titre des solutions déterminé, il est possible de réaliser tous les mélanges qu'on désire.

L'évaporation doit se faire sans projections et il est impossible d'y parvenir en chauffant à la manière habituelle, le liquide devenant rapidement visqueux ; par contre, en chauffant doucement la surface du liquide, celui-ci s'évapore assez rapidement sans bouillir.

L'évaporation donne une masse gélatineuse, transparente, puis un verre qui devient opaque à la suite du départ des sels ammoniacaux.

Dans les premiers essais, je me suis servi d'un brûleur incliné dont la flamme courbée passait à 0, 01° de la surface ; ce moyen très simple donne de bons résultats, mais exige une surveillance constante.

Par la suite, j'ai employé des éléments chauffants électriques formés d'un fil de chromel enroulé en zigzags sur une pièce réfrac-

(1) *Méthodes de dosages* : Méthode Margueritte pour le fer et précipitation en phosphate ammoniaco-magnésien pour le phosphore.

taire. Les éléments fonctionnent sous 45 volts. On peut régler à la fois l'intensité du courant et la distance de l'élément à la capsule. La capsule est posée sur un carreau de céramique poli, ce qui permet de vérifier l'absence de projection.

CALCINATION.

La calcination est faite progressivement de façon à éliminer la totalité de l'ammonium et de l'anhydride sulfurique. Lorsque le produit restant est devenu solide, il est broyé finement, soigneusement mélangé, puis calciné à 800° pour les n° 12 à 33, et à 940° pour les n° 1 à 11.

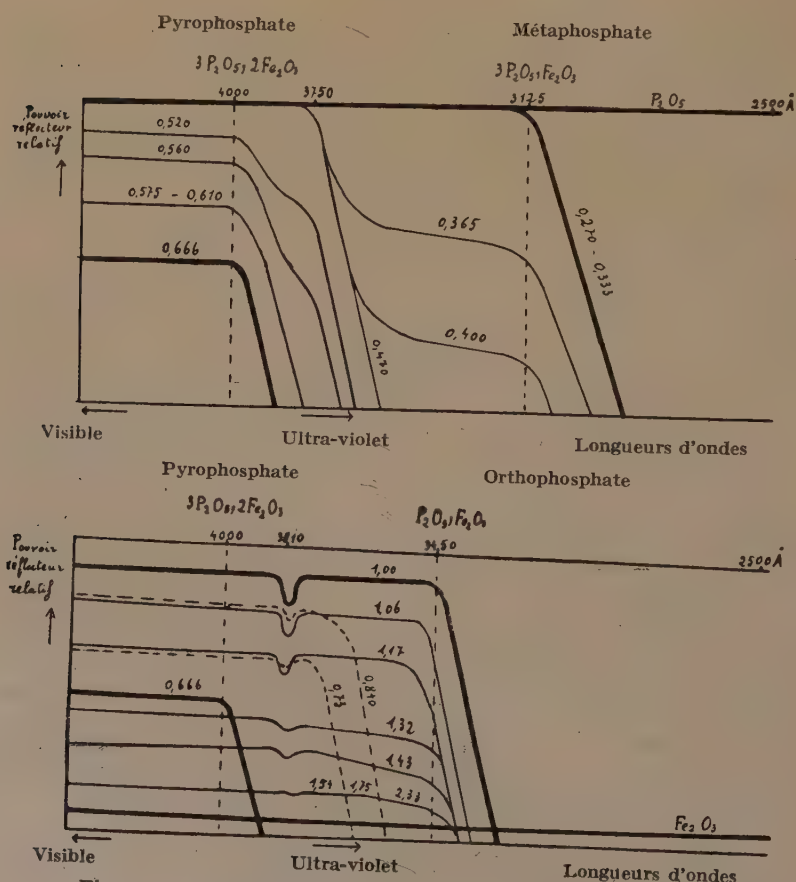


Fig. 20. — Courbes photométriques des spectres de réflexion.

VÉRIFICATION DE LA PURETÉ.

1° La pesée de la capsule, préalablement tarée, montre qu'il y reste des quantités de P_2O_5 et de Fe_2O_3 que l'on peut calculer en partant des volumes des solutions initiales.

2° Le produit obtenu, dissous dans l'acide chlorhydrique ne

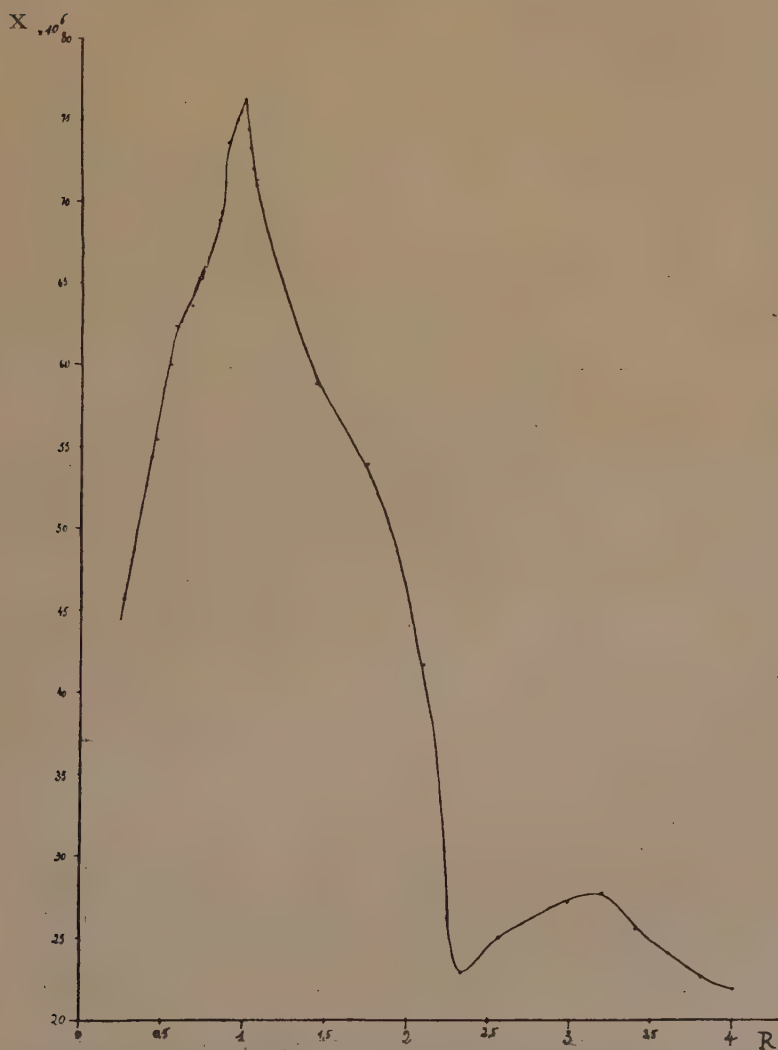


Fig. 21. — Courbe des susceptibilités magnétiques en fonction de la composition.

	COMPOSITION : R = Nb de molécules de Fe_2O_3 Nb de molécules de P_2O_5	ASPECT	RADIOGRAMME	SUSCEPTIBILITÉ : $X \times 10^6 =$	SPECTRE DE RÉFLEXION ULTRA-VIOLET
1	4	Rouge violacé	VI et VII (Fe_2O_3)	21,8	Bande floue
2	3,8	—	VI et VII	22,6	—
3	3,6	—	VI et VII	24	—
4	3,4	—	VI et VII	25,5	—
5	3,19	—	VI et VII	27,7	—
6	2,98	—	VI et VII	27,1	—
7	2,55	—	IV, VI, VII	24,9	—
8	2,33	—	IV, VI, VII	22,8 (min.)	—
9	2,1	—	IV et VI	41,7	—
10	2	Jaune rougeâtre	IV et VI	44	—
11	1,75	—	IV et VI	54	Bande limitée à 3460 Å
12	1,43	Rose	IV et VI	58,8	Bande limitée à 3450 Å et bande étroite à 3810 Å
13	1,06	—	IV	71	—
14	1,035	—	IV	72	—

15	1,02	Rose	IV	73,3	Bande limitée à 3450 Å et bande étroite à 3810 Å
16	1,009	—	IV	74,2	—
17	1,003	Blanc jaunâtre	IV	76	—
18	1 (Orthophosphate)	—	IV	76,3 (max.)	—
19	0,972	Blanc lég. jaunât.	IV	75,5	—
20	0,955	—	IV	75	—
21	0,89	—	IV	73,6	Bande limitée à 3580 Å et bande étroite à 3810 Å
22	0,85	—	IV et III	69,2	Bande limitée à 3640 Å et bande étroite à 3810 Å
23	0,84	—	IV et III	68,8	Bande limitée à 3650 Å et bande étroite à 3810 Å
24	0,73	Blanc grisâtre	IV et III	65,2	Bande limitée à 3730 Å et bande étroite à 3810 Å
25	0,666 (Pyrophosphate)	—	III	63,6	Bande limitée à 4000 Å
26	0,61	—	III	62,6	—
27	0,575	—	III	62,4	Bandes limitées à 4000 Å et à 3750 Å
28	0,56	—	III et II	60	—
29	0,47	—	III et II	55,4	Bande limitée à 3750 Å
30	0,42	Blanc	II	54,2	Bandes limitées à 3750 Å et à 3125 Å
31	0,40	—	II	52,6	—
32	0,333 (Métophosphate)	—	II	48,6	Bande limitée à 3125 Å
33	0,27	—	II	45,7	—

précipite pas le chlorure de baryum, ce qui montre l'absence de sulfate basique.

3° La même solution ne réduit pas le permanganate, ce qui montre que la valence du fer n'a pas varié ; il n'en serait pas de même si l'on avait dépassé le point de fusion.

4° Le produit est dissous dans l'acide sulfurique et la solution ainsi obtenue, traitée par la soude, ne donne aucun dégagement d'ammoniaque.

Le tableau ci-contre rassemble les résultats des études physiques. Dans ce tableau, le rapport R exprime le nombre de molécules d'oxyde ferrique sur le nombre de molécules d'anhydride phosphorique.

La figure 20 représente les courbes microphotométriques des spectres de réflexion ultra-violet, et la figure 21, la courbe des susceptibilités magnétiques.

Résultats déduits des études physiques.

PHOSPHATE BASIQUE.

Les radiogrammes des échantillons numérotés de 1 à 12 montrent un *spectre VI* commun à tous ces échantillons ; c'est celui du phosphate basique. Ce spectre est superposé à celui de l'oxyde ferrique VII (échantillons 1 à 8) ou à celui de l'orthophosphate IV (échantillons 7 à 12). Pour les numéros 7 et 8, le spectre du phosphate basique est mélangé aux deux autres, mais ces derniers sont faibles. Dans l'échantillon n°6, correspondant à la composition $P_2O_5, 3 Fe_2O_3$, le spectre VI est mêlé à celui de l'oxyde ferrique en excès, le phosphate basique est donc moins riche en oxyde ferrique que cette composition ; pour l'échantillon n° 9, correspondant à la composition $P_2O_5, 2 Fe_2O_3$, c'est l'orthophosphate qui est en excès : le phosphate basique a donc une composition intermédiaire. L'allure de la courbe des *susceptibilités magnétiques* m'a fait choisir comme plus probable la composition de l'échantillon n°8 pour lequel la susceptibilité est minimum. Il répond à la composition assez simple $3 P_2O_5, 7 Fe_2O_3$ ou $P_3O_{18}Fe_7$. Les spectres de réflexion ultra-violet de cette région ne présentent cependant aucune caractéristique particulière.

ORTHOPHOSPHATE.

L'existence de l'orthophosphate ferrique peut se déduire des constatations suivantes :

1° lorsque la composition des échantillons voisins de l'orthophosphate dépasse la proportion $R=1$ (N^{os} 13 à 16), ceux-ci sont roses et apparaissent hétérogènes au microscope.

2° lorsque la composition R va de 1,06 (N^o 13) à 0,89 (N^o 21), les *radiogrammes* montrent un seul spectre qui est celui de l'orthophosphate hexagonal (IV).

3° la *susceptibilité magnétique* accuse, pour la composition de l'orthophosphate ($R=1$), un maximum très accentué, décelant un composé défini.

4° le *spectre de réflexion* dans l'ultra-violet est très caractéristique ; il montre une bande d'absorption s'étendant depuis la limite U.V. jusqu'à 3450 Å et une bande étroite autour de 3810 Å ; cette bande remarquable et très caractéristique se retrouve pour les compositions allant de $R = 1,43$ jusqu'à $R = 0,73$.

On a vu (page 47) que, pour un chauffage prolongé de l'orthophosphate précipité, on obtenait un autre radiogramme V. Le composé correspondant présente également un spectre de réflexion caractéristique ne comportant pas de bande étroite. La susceptibilité magnétique est également plus faible que celle de l'orthophosphate hexagonal.

PYROPHOSPHATE.

On remarque, dans les radiogrammes correspondant aux compositions allant de 0,85 (N^o 22) jusqu'à 0,47 (N^o 29), un *spectre caractéristique III*. Ce spectre est exempt de tout mélange pour les compositions avoisinant $R = 0,666$: c'est celui du pyrophosphate.

Le pyrophosphate possède également un *spectre de réflexion* caractéristique avec une bande d'absorption s'étendant de l'extrême U.V. jusqu'à 4.000 Å : il absorbe plus et plus loin vers le visible que les autres phosphates. La *courbe des susceptibilités* montre dans la région du pyrophosphate une sinuosité peu importante. Les spectres de réflexion des échantillons situés entre le pyro et le métaphosphate montrent une bande d'absorption dont la limite est à 3.750 Å et que l'on pourrait attribuer à un phosphate $2 P_2O_5, Fe_2O_3$;

mais ni les radiogrammes ni la courbe des susceptibilités n'indiquent un composé de cette nature. Cette bande d'absorption se retrouve accentuée pour tous les échantillons de cette région lorsqu'ils ont été fondus et vitrifiés, et elle doit être attribuée à une vitrification superficielle des grains de phosphate.

MÉTAPHOSPHATE.

A partir du N° 28, $R = 0,56$, on voit apparaître dans les radiogrammes le *spectre II* du métaphosphate monoclinique. Ce métaphosphate possède un *spectre de réflexion* caractéristique composé d'une seule bande s'étendant depuis la limite ultra-violetle du spectre jusqu'à $3.125 \text{ \AA}$. Chauffé au-dessus de 930° , il se vitrifie en majeure partie, et son spectre présente alors, en plus de la bande précédente, une bande limitée à $3.750^\circ \text{ \AA}$ que j'avais déjà signalée comme étant la conséquence de la vitrification. La courbe des susceptibilités magnétiques affecte dans cette région une allure rectiligne.

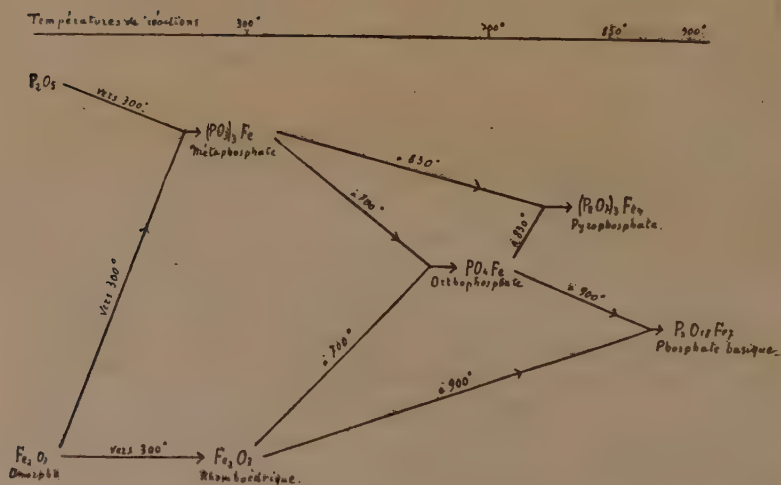


Fig. 22. — Schéma résumant la suite des réactions.



CLICHÉS DE RAYONS X

- I. Phosphate ferrique acide.
- I'. Phosphate ferrique acide hydraté.
- II. Métaphosphate ferrique.
- III. Pyrophosphate ferrique.
- IV. Orthophosphate ferrique.
- V. Phase cristalline apparaissant vers 525° dans l'orthophosphate précipité.
- VI. Phosphate ferrique basique (mélangé d'un peu d'oxyde ferrique).
- VII. Oxyde ferrique rhomboédrique.

CONCLUSIONS

1° La combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde ferrique donne, par simple chauffage et sans atteindre la fusion, les composés ferriques suivants :

Un métaphosphate $(\text{PO}_2)_3\text{Fe}$

Un orthophosphate PO_4Fe

Un pyrophosphate $(\text{P}_2\text{O}_7)_3\text{Fe}_4$

Un phosphate basique $\text{P}_3\text{O}_{18}\text{Fe}_7$

2° Ces composés ont été mis en évidence par l'effet thermique de leur formation, leur cliché de rayons X, leur susceptibilité magnétique et leur spectre de réflexion ultra-violet.

3° Le mécanisme des réactions est le suivant :

L'oxyde ferrique amorphe se combine à l'anhydride phosphorique à 300° pour former le métaphosphate ; ce métaphosphate réagit ensuite sur l'excès d'oxyde ferrique pour produire de l'orthophosphate. Enfin, et suivant les proportions du mélange primitif, l'orthophosphate réagit à son tour soit sur le métaphosphate en excès pour donner à 830° du pyrophosphate, soit sur l'oxyde en excès pour former au-dessus de 900° le phosphate basique.

4° Les phosphates précipités, à l'exception du métaphosphate, sont amorphes ; l'orthophosphate précipité donne naissance au-dessus de 485° à une forme cristalline instable qui se transforme progressivement en orthophosphate hexagonal.

Si le précipité primitif est assez riche en anhydride phosphorique, cet orthophosphate réagit à 710° sur l'excès de produit resté amorphe pour former le pyrophosphate bien cristallisé.

5° Le métaphosphate obtenu dans l'attaque de l'oxyde ferrique par l'acide phosphorique prend un aspect cristallin qui dépend de la température ; mais tous les cristaux obtenus au-dessus de 250° donnent le même cliché de rayons X et correspondent à la même

variété de métaphosphate monoclinique que celle obtenue par combinaison de P_2O_5 et Fe_2O_3 .

6° Entre 200° et 250° , l'attaque de l'oxyde ferrique par l'acide phosphorique donne un phosphate hydraté $2 P_2O_5, Fe_2O_3, 3 OH_2$; ce dernier se déshydrate à une température plus élevée, en donnant un phosphate anhydre $2 P_2O_5, Fe_2O_3$, caractérisé par son cliché de rayons X.

7° La température de cristallisation de l'oxyde ferrique rhomboédrique dépend de la façon dont il a été précipité et peut varier de 350° à 480° . La présence d'un corps étranger mêlé à l'oxyde relève sensiblement cette température.

8° J'ai identifié au cours de ce travail les variétés suivantes de phosphates ferriques anhydres cristallisés :

un métaphosphate	$3 P_2O_5, Fe_2O_3$.
un phosphate acide	$2 P_2O_5, Fe_2O_3$.
un pyrophosphate	$3 P_2O_5, 2 Fe_2O_3$.
un orthophosphate	P_2O_5, Fe_2O_3 .
enfin un phosphate basique	$3 P_2O_5, 7 Fe_2O_3$.

A l'exception de l'orthophosphate décrit par CAGLIOTI, ces corps n'avaient pas encore été définis avec certitude; le phosphate acide et le phosphate basique n'avaient même pas été décrits.

BIBLIOGRAPHIE

1. — DEBRAY (H.). — *Annales Phys. Chimie* (1861), 61₃, p. 437.
2. — ERLÉNMEYER (E.). — *Liebig's Ann.* (1878), 194, p. 177.
3. — WITTSTEIN (G.C.). — *Rep. Buchner* (1845), 39₂, p. 167. (1846), 41₂, p. 32.
4. — WACKENVODER (H.) et LUDWIG. — *Arch. Pharm.* (1848), 29, p. 103.
5. — STURVE (H.). — *Bul. Acad. Peters.* (1860), 1, p. 463.
6. — MILLOT. — *Bull. Soc.* (1874), 22, p. 242.
7. — WAINE (G.W.). — *Chem. N°* (1877), 36, p. 132.
8. — WEINLAND (R.F.) et ENSGRABER (F.). — *Z. anorg. Chem.* (1914), 84, pp. 347 et 361.
9. — LACHOWICZ (B.). — *Monatsch.* (1892), 13, p. 358.
10. — CAMERON (F.) et FOCET (B.). — *Chemistry.* (1907), 11, p. 366.
J. Phys. et Chem. (1907), 11, p. 163.
11. — SANFOURCHE (A.) et BELL (J.M.). — *Bull. Soc.* (1926), 53, p. 1933.
12. — JOLIBOIS (P.) et CLOUTIER (L.). — *C.R.* (1932), 195, p. 1028.
— *An. de chimie* (1933), 19, p. 55.
13. — RAMMELSBERG (C.). — *Pogg. Ann.* (1845), 64, p. 418.
14. — MILLOT. — *Bull. Soc.* (1876), 26, p. 267.
15. — BERZÉLIUS. — *Schn. J.* (1820), 30, p. 36.
16. — GLATZEL. — *Diss. Wurzburg* (1880), 18.
17. — TAMMANN (G.) et SAMSON-HIMMELSTJERNA (H.O.V.). — *Z. anorg. Chem.* (1932), 207, p. 319.
18. — TOURNAY. — *Thèse, Paris* (1939). Vromant et C^{ie} Bruxelles.
19. — FRÉSENIUS et WILL (H.). — *Liebig's ann.* (1848), 50, p. 379.
20. — SCHWARZENBERG (A.). — *Liebig's ann.* (1848), 65, p. 153.
21. — MILLOT. — *C. R.* (1876), 82, p. 89.
22. — WINCKLER (F.L.). — *Repert. Ph. Buchner* (1831), 38, p. 197.
23. — MADDRELL (R.). — *Phil. Mag.* (1847), 30₃, p. 326.
24. — HAUTEFEUILLE (P.) et MARGOTTET. — *C.R.* (1883), 96, p. 850.
25. — — — *C.R.* (1888), 106, p. 136.

26. — JOHNSON (K.R.). — *Ber.* (1889), 22, p. 978.
 27. — CARTER (S.R.) et HARTSHORNE (H.H.). — *Chem. Soc.* (1923), 123, p. 2.223.
 28. — CAGLIOTI (V.). — *Atti, Acad. Lincei* (1935), série 6, 22, p. 146.
 29. — WENTRUP (H.). — *Thèse Berlin* (novembre 1934).
 30. — WELO (L.A.). — *Phil. Mag.* (1923), 6, p. 131.
 31. — TARADOIRE. — *Bull. Soc. Chim.* (1939), 6, p. 853. (1940), 7, p. 720.
 32. — BRASSEUR (P.). — 15^e *Congrès de Chimie, Bruxelles* (1935).
 33. — BERTON (A.) et BILLY (M.). — *C.R.* (1933), 23, p. 1331.
 34. — BERTON (A.). — *C.R.* (1933), 23, p. 1353.
 35. — BERTON (A.) et BRASSEUR (P.). — *C.R.* (1933), 211, p. 253.
 36. — BRASSEUR (P.). — *C.R.* (1935), 200, p. 2182 et (1936), 202, p. 761.
 37. — BERNAL (J.D.). — *Trans. Faraday Soc.* (1938), 34, pp. 834-839.
 38. — PERRIN (R.). — *Conférence, centre de perfectionnement technique*, fascicule 326 (1937).
 39. — HEDWALL (J.A.). — *Z. Angew. Chem. Neue Folge* (1936), n° 49, p. 875.
 40. — FORESTIER (H.) et LILLE (R.). — *C.R.* (1928), 204, p. 265 et 205, p. 848.
 41. — MICHEL (A.). — *Thèse, Paris*. Masson et C^{ie} (1937).
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Diffusion et réactions entre solides.

Vu et approuvé :

Paris, le 1^{er} juillet 1942.

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

PAUL MONTEL.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

GILBERT GIDEL.

AUTORISATION N° 11.654

